

# Synthese und Charakterisierung oxidischer Halbleiterlegierungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften von

Stefan Merita

im Fachbereich 07 (Physik) der Justus-Liebig-Universität Gießen

Betreuer: Prof. Dr. B. K. Meyer

I. Physikalisches Institut  
Justus-Liebig-Universität Gießen

Gießen, Februar 2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>RF-Kathodenzerstäubung</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Analysemethoden</b>	<b>13</b>
3.1	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	13
3.2	Optische Spektroskopie . . . . .	15
3.3	Röntgenreflektometrie (XRR) . . . . .	17
3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) . . . . .	19
3.5	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	20
3.6	Elektrische Charakterisierung - Hall-Effekt . . . . .	20
3.7	Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Halbleiterlegierungen</b>	<b>24</b>
<b>5</b>	<b>ZnTe, ZnO und Zn-O-Te-Verbindungen</b>	<b>30</b>
5.1	Zinktellurid . . . . .	30
5.2	Zinkoxid . . . . .	34
5.3	Übersicht der Zn-Gruppe-VI-Verbindungen . . . . .	35
5.4	Stöchiometrische Zn-Te-O-Verbindungen . . . . .	35
<b>6</b>	<b>Sputterdeposition von ZnOTe</b>	<b>36</b>
6.1	Tellurreiche Seite des ZnOTe-Mischsystems . . . . .	36

6.2	Sauerstoffreiche Seite des ZnOTe-Mischsystems . . . . .	37
6.2.1	Deposition . . . . .	37
6.2.2	Resultate . . . . .	39
6.2.3	Diskussion . . . . .	43
<b>7</b>	<b>Kupferoxide und -sulfide</b>	<b>48</b>
7.1	$\text{Cu}_2\text{O}$ . . . . .	48
7.2	$\text{CuO}$ . . . . .	52
7.3	Kupfersulfide . . . . .	53
<b>8</b>	<b>Synthese von <math>\text{Cu}_x\text{O}</math></b>	<b>55</b>
8.1	Schichtdeposition . . . . .	55
8.2	Resultate . . . . .	56
8.2.1	$\text{Cu}_x\text{O}$ -Schichten abgeschieden bei Raumtemperatur . . . . .	57
8.2.2	$\text{Cu}_x\text{O}$ -Schichten abgeschieden bei unterschiedlichen Substrattemperatures . . . . .	69
8.2.3	Zwischenfazit . . . . .	72
<b>9</b>	<b>Synthese von <math>\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x</math></b>	<b>74</b>
9.1	Schichtdeposition . . . . .	74
9.2	Resultate . . . . .	74
9.2.1	Probenreihe A . . . . .	74
9.2.2	Probenreihe B . . . . .	90
9.2.3	Probenreihe C - Variation beider Reaktivgasflüsse . . . . .	95
9.2.4	Ergebnisse der Probenreihen A, B und C . . . . .	99
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>

# 1 Einleitung

Die Beeinflussung von Materialeigenschaften durch die Herstellung fester Lösungen findet bereits in der mittelalterlichen Schmiedekunst ihre Anwendung. Aus der heutigen Welt sind solche metallischen Legierungen nicht mehr wegzudenken (Stahl) und werden gezielt auf ihre funktionalen Eigenschaften hin – wie Härte oder Korrosionsbeständigkeit – optimiert. Auch in der Halbleiterindustrie spielen Legierungen seit vielen Jahren eine Rolle. Insbesondere Mischsysteme aus III-V-Verbindungshalbleitern werden in der Mikro-/Optoelektronik eingesetzt, doch auch Legierungen aus II-VI-Halbleitern sind mittlerweile ins technologische Interesse gerückt. Bei diesen Materialien steht oft die gezielte Anpassung ihrer strukturellen und optischen Eigenschaften im Vordergrund. Die spektrale Anpassung der Bandkante ist in vielen Fällen für den Einsatz in den Bereichen Datenspeicherung, Displaytechnologie und Glasbeschichtung oder auch in der photovoltaischen und solarthermischen Energiegewinnung notwendig. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Analyse der Halbleitermischsysteme ZnOTe und Cu<sub>2</sub>OS.

In Kapitel 2 und 3 werden zunächst die experimentellen Grundlagen der verwendeten Synthese- und Analysemethoden vorgestellt. Die Kapitel 4 und 5 umfassen anschließend die theoretischen Grundlagen sowie die experimentellen Versuche zur Herstellung des Halbleiter-Mischsystems ZnOTe.

Die Zn-Gruppe-VI Legierungen sind Halbleiter der Zusammensetzung ZnA<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>, in denen ein Teil der Anionen A durch ein isoelektronisches Element B derselben Gruppe substituiert wurde. Das Mischsystem weist oft deutlich von den Ausgangsverbindungen verschiedene Eigenschaften auf. In Kapitel 4 wird erleutert, wie sich Halbleitereigenschaften in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung  $x$  ändern können. Die erfolgreiche Synthese der Mischsysteme ZnOS und ZnOSe, die im I. Physikalischen Institut Giessen durchgeführt werden konnte, motiviert die Verwendung desselben Sputterdepositionsverfahrens für die Herstellung von ZnOTe. Die Möglichkeiten zur Synthese



dieses Mischsystems und seine Eigenschaften sind weitestgehend unbekannt. Dieselben festkörperphysikalischen Mechanismen voraussetzend, die auch in den verwandten Systemen ZnOS und ZnOSe für eine Änderung der optischen Eigenschaften verantwortlich sind, lässt sich für ZnOTe eine deutliche Rotverschiebung der optischen Bandkante erwarten. Die Bandkante der Verbindung ZnTe liegt bei etwa 2,26 eV, so dass eine Verringerung um einige 100 meV das Material in den für photovoltaische Anwendungen interessanten Bereich rückt. Darüber hinaus konnte in dem quaternären System  $\text{Zn}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{Te}_{0,987}\text{O}_{0,013}$  durch Yu et al.[1] erstmals eine Verbindung hergestellt werden, die ein elektronisches Zwischenband innerhalb der verbotenen Bandlücke aufweist. Ein solches Material besitzt das Potential zur Realisierung einer Zwischenband-Solarzelle, mit der sich theoretische Wirkungsgrade von über 50% erreichen lassen. Auch vor diesem Hinergrund erscheint es lohnenswert, die Herstellungsmöglichkeiten von ZnOTe im Sputterdepositionsverfahren zu untersuchen.

Neben der Steigerung des Wirkungsgrades ist die Kostenreduzierung ein bedeutendes Ziel der Photovoltaikentwicklung. Die Dünnschichttechnologie stellt eine Möglichkeit dar, die Herstellungskosten zu senken, da bei ihrer Anwendung auf teure Siliziumsubstrate verzichtet werden kann. Die bisher verwendeten Materialien für Dünnschichtsolarzellen (CdTe, CIS, GaAs) basieren jedoch entweder auf seltenen und teuren Ausgangsstoffen (Indium in  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ -Zellen) oder sie beinhalten toxikologisch problematische Elemente (Cd, As).

Der Halbleiter  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurde bereits in den 70er Jahren für die Verwendung als photovoltaischer Absorber untersucht. Sein hoher optischer Absorptionskoeffizient ermöglicht eine Abscheidung in Dünnschichttechnologie. Besonders die auf günstigen und reichlich vorhandenen Ausgangsstoffen basierende Zusammensetzung hält das Forschungsinteresse aufrecht, trotz einer Bandlücke um 2 eV, die außerhalb des optimalen Bereichs von 1,0 bis 1,6 eV liegt, in dem ein theoretischer Wirkungsgrad von über 30% erreicht werden kann. Nach der erfolgreichen Herstellung der Halbleiterlegierung ZnOS durch reaktive Sputterdeposition stellt sich die Frage, ob ein  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -Mischsystem auf ähnliche Weise synthetisiert werden kann und ob damit eine Änderung der optischen Eigenschaften erreicht wird. Anzustreben ist eine Verringerung der Bandkante um einige 100 meV. Auf diese Weise ließe sich der maximale theoretisch erreichbare Wirkungsgrad bei einer

Verringerung der Bandkante von 2 auf 1,8 eV von 21% auf 26% aufgrund der besseren Anpassung an das solare Spektrum steigern.

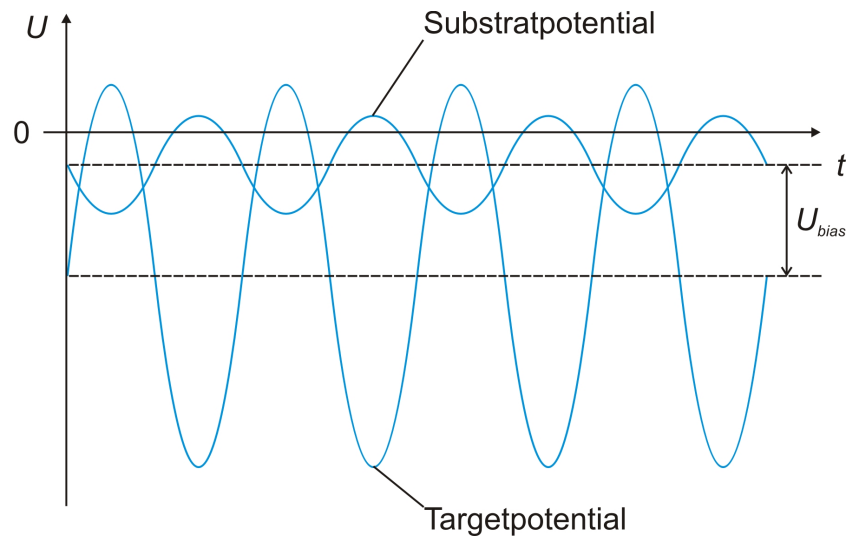
In Kapitel 7 werden die physikalischen Grundlagen der beiden stabilen Kupferoxide CuO und Cu<sub>2</sub>O vorgestellt. Zusätzlich findet sich hier eine Übersicht der Kupfersulfide. Anschließend werden die experimentellen Versuche zur Synthese von Cu<sub>2</sub>OS beschrieben, wobei in Kapitel 8 zunächst die Herstellung von Kupferoxiden mit Hilfe des verwendeten reaktiven Sputterdepositionsverfahrens untersucht wird. In Kapitel 9 wird darauf basierend der Einfluss von Schwefel auf Cu<sub>2</sub>O-Schichten analysiert. Kapitel 10 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen.

## 2 RF-Kathodenzerstäubung

### Prinzip

Die Kathodenzerstäubung (engl. sputtering) zählt neben der thermischen Verdampfung und der Laserablation zu den PVD-Beschichtungsprozessen (physical vapor deposition). Ihre Grundlage ist die großflächige Zerstäubung des Ausgangsmaterials in Form einer 'Target'-Kathode durch Ionenbeschuss. Als Ionenquelle dient ein Plasma, das in dem Raum zwischen Anode und Kathode erzeugt wird. Das dafür notwendige elektrische Potentialgefälle dient gleichermaßen der Aufrechterhaltung des Plasmas wie der Beschleunigung der Plasma-Ionen in Richtung der Targetkathode. Dort findet eine Zerstäubung des Materials statt, welches sich auf einem geeignet positionierten Substrat abscheiden kann. Beim Gleichstrom (DC)-Sputtern wird das Target auf einem konstanten negativen Potential gehalten. Dies setzt eine gute Leitfähigkeit des Kathodenmaterials voraus, um eine Ansammlung von Ladungen und den Zusammenbruch des Potentials zu verhindern. Für DC-Sputterprozesse kommen daher nur metallische Targets in Frage. Diese Beschränkung wird bei der RF (Radiofrequenz)-Kathodenzerstäubung aufgehoben. Hier dient ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld der Erzeugung und Aufrechterhaltung des Plasmas. Die deutlich höhere Beweglichkeit der Elektronen gegenüber den Ionen spielt die entscheidende Rolle darin, dass über eine kapazitiv in den Stromkreis gekoppelte Targetkathode gegenüber einer geerdeten und flächenmäßig größeren Anode die Ausbildung eines hohen Gleichspannungspotentials an der Kathode erfolgen kann. Abb. 2.1 gibt den zeitlichen Verlauf des Kathodenpotentials wieder, der sich aus der Überlagerung von Hochfrequenz- und Gleichspannungspotential  $U_{\text{bias}}$  ergibt. Die auf diese Weise in Richtung Kathode beschleunigten Ionen erhalten damit ausreichend Energie, um das Targetmaterial zu zerstäuben.

Als Prozessgas dient meist Argon. Die Zuführung reaktiver Gase wie Sauerstoff oder



**Abbildung 2.1:** Zeitlicher Verlauf des Kathoden- und Anodenpotentials in einem RF-Sputterprozess. Als Referenz  $U = 0$  dient das Plasmapotential[2].

Schwefelwasserstoff bietet die Möglichkeit, Oxide oder Sulfide abzuscheiden. Ein solcher Prozess wird als reaktives Sputtern bezeichnet. Beim sogenannten Magnetronsputtern sorgen Magnete hinter dem Target für eine lokal erhöhte Plasmadichte, so dass der Prozessdruck verringert werden kann und zusätzlich eine erhöhte Abtragsrate erreicht wird.

### Aufbau der Sputteranlage

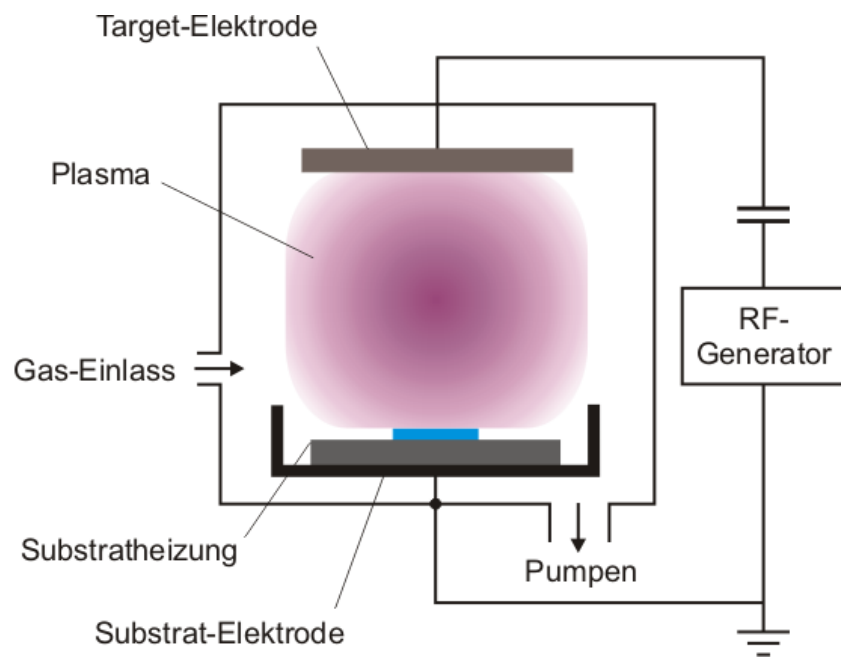
Die Hochvakuumkammer wird von einem Glastubus gebildet, dessen Oberseite an drei wassergekühlte Targetplätze anschließt. Diese können für einen Depositionsprozess über eine Blende einzeln selektiert werden. Unterhalb des Targets befindet sich der elektrisch heizbare Substratteller, der ebenfalls über eine Blende abdeckbar ist. Mit der geregelten elektrischen Substratheizung können Temperaturen bis etwa  $700^{\circ}\text{C}$  erreicht werden. Der Abstand von Target und Substratteller beträgt etwa 8 cm. Zur Erzeugung der Hochfrequenz (13,56 MHz) dient ein RF-Generator mit einer nominellen Leistung von 600 W. Über eine elektronische Anpassung kann diese Leistung in den Prozess eingekoppelt werden. Die Impedanzanpassung erfolgt dabei über justierbare Spulen. Das Hochvakuum in



**Abbildung 2.2:** Sputteranlage.

der Kammer wird durch ein Pumpensystem erzeugt, das aus einer Turbomolekular- und einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe besteht. Vier Gasflussregler ermöglichen eine genaue Dosierung von Prozess- und Reaktivgasflüssen während der Deposition. Abb. 2.3 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage.

Die Sputterdeposition hat große technische Bedeutung als Anwendung für großflächige Beschichtungen z.B. von Architekturglas, solarthermischen Kollektoren oder optischen Speichermedien. Sie dient zudem zur Metallisierung in der Mikroelektronik und wird zur Abscheidung funktionaler Halbleiterschichten verwendet.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Sputteranlage.

### Vorteile

- Sputterprozesse weisen eine gute Skalierbarkeit auf. Es können Flächen von wenigen  $\text{mm}^2$  bis in den Bereich von  $\text{m}^2$  homogen beschichtet werden.
- Es findet keine Entmischung von Legierungen statt, wie es beim thermischen Verdampfen der Fall sein kann: Das Element mit der höheren Sputterausbeute (gesputterte Teilchen pro auftreffendem Ion) erfährt eine Verarmung an der Targetoberfläche, so dass im Gleichgewicht das Verhältnis der Sputterraten dem atomaren Verhältnis des Targetmaterials entsprechen.
- Sputterschichten weisen meist eine bessere Haftung an das Substrat auf als aufgedampfte Schichten, da die Energie der gesputterten Teilchen von einigen eV (im Vergleich zu etwa 0,1 eV für thermisch verdampfte Atome) für eine höhere Oberflächenbeweglichkeit sorgt.
- Durch die Plasmaaktivierung der zerstäubten Teilchen können reaktive Prozesse bei geringeren Temperaturen stattfinden, als für thermische Reaktionen notwendig wäre. Da Plasmagas und Substrat nur wenig durch das viel leichtere Elektronengas aufgeheizt werden, können auch temperaturempfindliche Substrate ( $<100^\circ\text{C}$ ) Verwendung finden.
- Beim RF-Sputterprozess besteht eine flexible Wahl des Targetmaterials – lediglich eine gewisse Stabilität unter mechanischem Druck, Hochvakuum und thermischer Beanspruchung wird vorausgesetzt. Beim im industriellen Maßstab häufiger anzutreffenden DC-Sputtern ist Wahl des Targets auf leitfähige Materialien eingeschränkt (s.u.).

### Nachteile

- Das Targetmaterial kann nicht zu 100% genutzt werden (inhomogene Zerstäubung besonders beim Magnetron-Sputtern).
- Beim DC-Sputtern können nur leitfähige Targets verwendet werden.
- Die Flächenhomogenität ist beim RF-Sputtern eingeschränkt.

- In einigen Fällen können hochenergetische negative Ionen, die beim Zerstäuben von stark ionischen Verbindungen entstehen, die deponierte Schicht beschädigen.



## 3 Analysemethoden

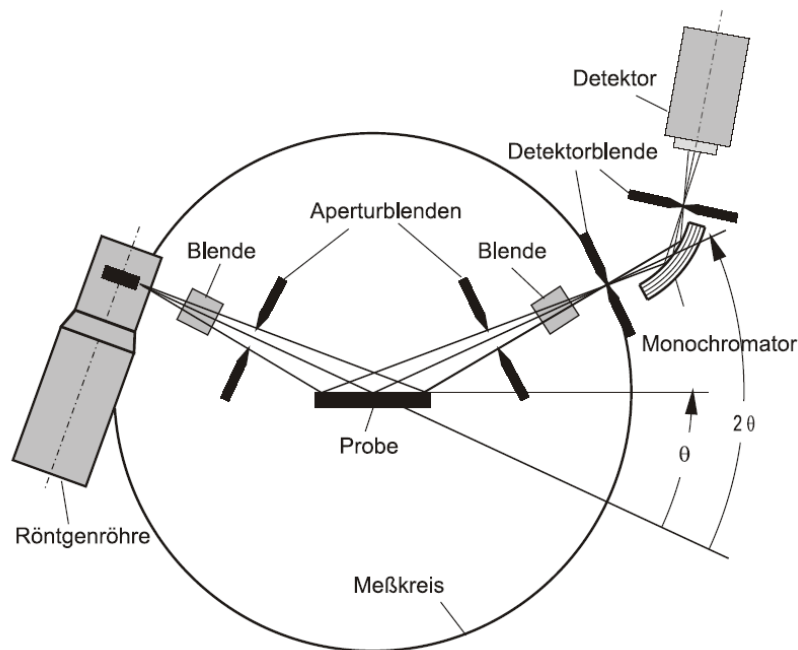
Im Folgenden werden die in der Arbeit verwendeten festkörperphysikalischen Analysemethoden kurz vorgestellt. Für eine weiterführende Darstellung wird auf die Literatur verwiesen (z.B. XRD, XRR: [3], optische und elektrische Messmethoden: [4]).

### 3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die kohärente Streuung von Röntgenstrahlung an der dreidimensionalen periodischen Gitterstruktur eines Festkörpers führt zu Beugungserscheinungen analog der Lichtbeugung am Gitter, wenn die Wellenlänge in der Größenordnung interatomarer Abstände (ca. 0,1 nm) liegt. Die Gitteratome werden dabei zur Emission von Sekundärstrahlung angeregt, deren Interferenz aufgrund der hohen Anzahl an Streuzentren zu scharfen Intensitätsmaxima in für den Kristall charakteristischen Richtungen führt. Die Winkel, unter denen Beugungsreflexe auftreten, hängen für punktförmige Streuzentren allein von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und den Netzebenenabständen des Gitters ab. Die Bragg-Gleichung

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

beschreibt den mathematischen Zusammenhang zwischen Gitterabstand  $d$ , Beugungswinkel  $\theta$  und Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung.  $n$  ist eine ganze Zahl und gibt analog zur Lichtbeugung am Gitter die Ordnung des Beugungsmaximums an. Die Beugung kann nach Bragg auch als Teilreflektion an einer Netzebenenschar des Gitters aufgefasst werden. Beim Debye-Scherrer-Verfahren, das besonders zur Untersuchung pulverförmiger und polykristalliner Proben Verwendung findet, wird Röntgenstrahlung einer festen Wellenlänge auf die Probe eingestrahlt. Die zufällige Orientierung der Kristallite garantiert



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung eines Siemens D5000 Pulverdiffraktometers in Bragg-Brentano Geometrie [5].

dabei das Auftreten von Beugungsreflexen, die mit Hilfe eines Schirms oder Detektors beobachtet werden können.

Zur Strukturanalyse wird das Verfahren häufig in  $\theta$ - $2\theta$ - oder 'Bragg-Brentano'-Geometrie ausgeführt. Abb. 3.1 zeigt den schematischen Aufbau. Während die Röntgenröhre fest montiert ist, sind Probenteller und Detektor auf konzentrischen Goniometerkreisen befestigt. Eine Drehung der Probe um den Winkel  $\theta$  geht einher mit einer Drehung des Detektors um den doppelten Winkel  $2\theta$ . In auf diese Weise aufgenommenen Spektrum erscheinen Röntgenreflexe von Netzebenen, die parallel zum Substrat bzw. Probenteller liegen.

Im I. Physikalischen Institut der Universität Giessen steht dazu ein Siemens D5000 Diffraktometer zur Verfügung.

In der vorliegenden Arbeit dient die Röntgenspektrenanalyse neben der Identifikation

von Kristallphasen mit Hilfe der Datenbank des ICDD (International Center for Diffraction Data) hauptsächlich der Analyse von Verspannungen des Kristallgitters, wie sie beispielsweise durch den Einbau von Fremdatomen hervorgerufen werden.

Zudem bieten Diffraktionsspektren die Möglichkeit, die Korngröße polykristalliner Proben abzuschätzen. Die Schärfe der Hauptmaxima bei der Lichtbeugung am Gitter ist abhängig von der Anzahl der Spalte. Analog hängt die Halbwertsbreite der Röntgenbeugungspeaks von der Anzahl der beteiligten Netzebenen und damit von der durchschnittlichen Größe der Kristallite ab. Über die Scherrer-Formel

$$b = \frac{0,89\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

kann eine Größenabschätzung erfolgen, wenn die Winkelposition  $\theta$  und Halbwertsbreite  $\Delta(2\theta)$  des Reflexes bekannt ist.

## 3.2 Optische Spektroskopie

Die Analyse der optischen Eigenschaften von Halbleiterschichten vom nahen Infrarot bis in den UV-Bereich dient insbesondere zur Bestimmung der Größe der Bandlücke  $E_g$ . Für Proben, die auf einem transparenten Substrat abgeschieden wurden, kann über die Messung der optischen Transmission

$$T = \frac{I_T}{I_0} = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (3.3)$$

mit  $I_T$ : transmittierte Intensität,  $I_0$ : ursprüngliche Intensität und  $d$ : Schichtdicke, der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)$  im gemessenen Spektralbereich ermittelt werden. Eine Korrektur hinsichtlich der optischen Eigenschaften des Substrates ist dabei leicht durchzuführen. Die Berücksichtigung der Reflektion  $R = I_R/I_0$  erfordert eine zusätzliche Messung, bei der ein Spiegelsystem, dessen Reflexionseigenschaft als Korrekturfaktor bekannt sein muss, den einfallenden Strahl auf die Probenoberfläche und den reflektierten Strahl in den Detektor lenkt.

Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Energie des einfallenden Lichts wird durch eine Gleichung der Form

$n$	Art des optischen Übergangs
1/2	direkt
2	indirekt
3/2	direkt, verboten
3	indirekt, verboten

**Tabelle 3.1:** Exponent  $n$  für optische Übergänge

$$\alpha \sim (h\nu - E_g)^n \quad (3.4)$$

ausgedrückt. Je nach Art des optischen Übergangs nimmt dabei der Exponent  $n$  unterschiedliche Werte an (Tab.3.1).

Die Auftragung von  $\alpha^{1/n}$  gegen  $h\nu$  und nachfolgende Extrapolation des linearen Anteils der Absorptionskante auf  $\alpha^{1/n} = 0$  führt gemäß Gl.3.4 direkt auf die Bandkante des Halbleiters und erlaubt zudem eine Bestimmung der Art des optischen Übergangs.

Bei der Analyse von Halbleiterschichten, für die das Produkt  $\alpha d$  hohe Werte erreicht, kann die transmittierte Lichtintensität zu gering sein, um ein Spektrum über die gesamte Bandkante zu ermitteln. In diesem Fall - wie auch für Schichten auf undurchsichtigem Substrat - kann eine qualitative Bestimmung der Bandkantenlage auch mit Hilfe von Reflexionsspektren erfolgen. Interferenzen zwischen Strahlen, die an der Ober- und Unterseite der untersuchten Schicht reflektiert werden, führen zu periodischen Schwankungen von  $R$ . Das Verschwinden dieser Interferenzmuster zeigt an, dass der hochabsorbierende Bereich jenseits der Bandkante erreicht ist.

Neben einer groben Bandkantenbestimmung erlaubt die Reflexionsanalyse auch die Untersuchung von optischen Übergängen zwischen kritischen Punkten in Valenz- und Leitungsband.

### 3.3 Röntgenreflektometrie (XRR)

Röntgenreflektometrie ist eine zerstörungsfreie Methode zur Charakterisierung oberflächennaher Bereiche von Festkörpern und kann zur Analyse von Schichtdicke, Dichte und Rauigkeit von Schichten eingesetzt werden. Es lassen sich Materialinformationen in einem Bereich von wenigen Ångström bis zu einigen hundert Nanometern Tiefe gewinnen. Ein Röntgenstrahl wird dabei unter flachem Winkel auf die Probenoberfläche gerichtet und die reflektierte Intensität wird in Abhängigkeit des Einfallswinkels gemessen.

Für elektromagnetische Wellen im Röntgenbereich stellt Luft im Vergleich zum Festkörper das optisch dichtere Medium dar. Es kann dabei Totalreflexion an der untersuchten Oberfläche auftreten. Wählt man einen Winkelbereich um den kritischen Winkel  $\phi_c$  der Totalreflexion, so lassen sich aus der reflektierten Intensität Rückschlüsse auf die Dichte, Schichtdicke, Oberflächen- und Interface-Rauigkeit der untersuchten Materialien und Dünnschichtsysteme gewinnen. Der große Vorteil, den hierbei die Verwendung von Röntgenstrahlung im Vergleich zu optischen Methoden im sichtbaren Spektralbereich bietet, ist die völlige Unabhängigkeit von den Bindungsverhältnissen in der Probe. Aufgrund der hohen Frequenz der elektromagnetischen Welle sind die optischen Eigenschaften des Festkörpers lediglich von der Elektronendichte abhängig, was bei bekannter Stöchiometrie und Dichte für beliebige Elemente und Verbindungen die Berechnung des komplexen Brechungsindex erlaubt.

#### Messprinzip

Eine Röntgenquelle emittiert Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,15418 nm, die durch eine Kollimatorblende die Probe bestrahlt. Der reflektierte Teil des Röntgenlichts durchläuft über ein weiteres Blendensystem einen Monochromator und wird über einen Szintillationszähler detektiert. Die Methode erfordert einen sehr flachen Winkel zwischen auftreffendem Strahl und Probenoberfläche, der während der Messung einen Bereich von nur wenigen zehntel Grad bis etwa einem Grad durchläuft. Die Röntgenröhre selbst steht dabei fest, während die Probe sich im Zentrum eines Goniometerkreises dreht. Der Detektor wird von einem zweiten Goniometer so mitgedreht, daß die Erfas-

sung des reflektierten Strahls gemäß der Voraussetzung Einfallswinkel = Ausfallswinkel stets garantiert ist. Die Schrittweite bei der Variation des Einfallswinkels beträgt im genauesten Fall  $0,001^\circ$ , so daß eine hinreichend hohe Winkelauflösung möglich ist. Durch eine zusätzliche Schneidenblende, die fast im Kontakt zur Probenoberfläche steht, wird der Winkel weiter präzisiert, indem divergierende Anteile des einfallenden Strahls absorbiert werden.

Am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen steht ein Röntgendiffraktometer D5000 von BRUKER-AXS mit Röntgenreflektometrie-Zusatz zur Verfügung.

In semiklassischer Näherung kann für Röntgenstrahlung der frequenzabhängige komplexe Brechungsindex berechnet werden. Aus dem Realteil kann über das Snellius'sche Brechungsgesetz ein Ausdruck für den kritischen Winkel der Totalreflexion hergeleitet werden:

$$\phi_c = \lambda \cdot \sqrt{\frac{N_A r_e \rho (Z + f')}{\pi A}} \quad (3.5)$$

mit  $N_A$ : Avogadro-Zahl,  $r_e$ : klassischer Elektronenradius,  $\rho$ : Dichte,  $Z$ : Ordnungszahl,  $A$ : relative Atommasse,  $f'$ : Dispersionskorrektur.

Bei der Untersuchung von dünnen Schichten und Schichtsystemen treten aufgrund von mehrfachen Reflexionen Interferenzerscheinungen auf. Der Winkelabstand, unter dem Intensitätsmaxima beobachtet werden, ist dabei ein genaues Maß für die Schichtdicke. In der Gleichung

$$\theta_m^2 = \theta_c^2 + \frac{\lambda^2}{4d^2} m^2 \quad (3.6)$$

gibt  $\theta_m$  die Position des  $m$ -ten Maximums als Funktion von kritischem Winkel  $\theta_c$ , Wellenlänge  $\lambda$  und Schichtdicke  $d$  an.

Von L. Parrat wurde ein Algorithmus entwickelt, um die Reflexionskurve für Mehrschichtsysteme zu berechnen[6]. In der Auswertung von Reflexionsmessungen wird mit Hilfe dieses Algorithmus eine Simulationskurve erstellt und durch Anpassung der Parameter Dichte(n), Schichtdicke(n) und Oberflächen-/Interfacerauhigkeit(n) der Messkurve angepasst.

### 3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Über eine Beschleunigungsspannung von 5 bis 10 kV wird ein fein gebündelter Elektronenstrahl in einem Raster über die zu untersuchende Oberfläche gelenkt. In Wechselwirkung mit dem Probenmaterial erzeugen die energiereichen Elektronen folgende der Analyse zugängliche Signale. *Sekundäre Elektronen* stammen aus den obersten Atomlagen und besitzen Energien im eV-Bereich. Der Kontrast des Rasterbildes wird durch die Morphologie der Oberfläche bestimmt, da erhöhte Bereiche eine größere Anzahl Sekundärionen emittieren. *Rückgestreute Elektronen* entstammen dem Primärstrahl und besitzen Energien im keV-Bereich. Der Kontrast wird hier durch die Ordnungszahl des Stoßpartners bestimmt – schwere Elemente erzeugen eine höhere Intensität rückgestreuter Elektronen als leichte Elemente. Damit wird eine qualitative Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche ermöglicht. Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht Auflösungen bis in den Bereich von einigen 10 nm und ist damit in vielen Fällen für die Analyse polykristalliner Halbleiterschichten geeignet.

Durch den Elektronenbeschuss erfolgt auch eine Anregung von Elektronen der kernnahen Schalen mit nachfolgender Emission von für das jeweilige Element charakteristischer *Röntgenstrahlung*. Die Analyse dieser Sekundärstrahlung ist unter der Bezeichnung EDX (energiedispersive Röntgenanalyse) bekannt. Sie ermöglicht eine einfache und schnelle Bestimmung der atomaren Zusammensetzung dünner Schichten. Die Emissionstiefe der Strahlung kann je nach Höhe der Beschleunigungsspannung einige 100 nm betragen, und ermöglicht somit eine Analyse der Volumenzusammensetzung. Die Genauigkeit der Methode liegt im Bereich von 0,1 at.%. Die Nachweisempfindlichkeit sinkt jedoch für Elemente leichter als Natrium, da die Durchlässigkeit des Beryllium-Fensters, das den Röntgendetektor vom Hochvakuum isoliert, für die  $K_{\alpha}$ -Strahlung dieser Elemente geringer ist.

Allen Untersuchungsmethoden gemein ist die Voraussetzungen eines Hochvakuums sowie einer hinreichenden Leitfähigkeit der untersuchten Probe, um die durch den Elektronenbeschuss eingebrachten Ladungen abfließen lassen zu können. Nichtleitende Proben

können dazu mit einer dünnen metallischen Schicht bedampft werden.

### 3.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie ist ein Verfahren, bei dem durch mechanisches Abtasten einer Oberfläche verschiedene physikalische Informationen erhalten werden können. Dabei wird eine Blattfeder (cantilever) von 100-200  $\mu\text{m}$  Länge, die durch ein Ätzverfahren mit einer Spitze von nur etwa 10 nm Radius versehen ist, in einem Raster über die Probenoberfläche geführt. Nähert sich die Spitze der abzubildenden Oberfläche, erfährt sie durch elektronische Wechselwirkung abstoßende Kräfte. Während der Aufhängepunkt der Blattfeder in konstanter Höhe verweilt, wird die Durchbiegung optisch über einen Laser gemessen und in ein topografisches Profil umgewandelt. In einem alternativen Betriebsmodus wird die Kraft, die auf die Messspitze wirkt, konstant gehalten, während der Abstand zur Probe angepasst wird. Mit einer vertikalen Auflösung bis zu 0,01 nm und einer lateralen Auflösung im Nanometerbereich stellt die Rasterkraftmikroskopie neben der Rastertunnelmikroskopie eines der höchstauflösenden bildgebenden Verfahren dar.

### 3.6 Elektrische Charakterisierung - Hall-Effekt

Die elektrische Leitfähigkeit dünner Schichten läßt sich nach der Van-der-Pauw-Methode bestimmen. Dabei ermöglichen vier im Verhältnis zur Probenfläche kleine Kontakte eine von der Probengeometrie unabhängige Messung. Vorausgesetzt wird eine in der Dicke homogene und geschlossene Schicht, an deren Rand die Messkontakte angebracht sind.

In gleicher Geometrie kann unter Ausnutzung des Hall-Effekts die Messung der Hall-Spannung erfolgen. Befindet sich die stromdurchflossene Probe in einem Magnetfeld, bewirkt die Lorentzkraft eine Ablenkung der Ladungsträger senkrecht zur Strom- und Magnetfeldrichtung. Im stationären Fall findet eine Kompensation durch die Coulombkraft des resultierenden elektrischen Feldes statt, welches mit der messbaren Hall-Spannung

$$U_H = \frac{R_H B I}{d} \quad (3.7)$$



einhergeht. Dabei ist  $R_H$ : Hall-Konstante,  $B$ : magnetische Feldstärke,  $I$ : Stromstärke und  $d$ : Schichtdicke. Die Hall-Konstante

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (3.8)$$

gibt unmittelbar Auskunft über die Ladungsträgerkonzentration und durch ihr Vorzeichen über den vorherrschenden Ladungsträgertyp (Elektronen- oder Löcherleitung). Über den Zusammenhang

$$R_H = \rho \mu_H \quad (3.9)$$

kann bei bekanntem spezifischen Widerstand  $\rho$  die Hall-Beweglichkeit  $\mu_H$  ermittelt werden, die bis auf einen Faktor  $r_H$  der Größenordnung 1 (Hall-Faktor) der Ladungsträgerbeweglichkeit entspricht.

Liegen beide Ladungsträgertypen in hinreichender Konzentration vor, so nimmt der Ausdruck für die Hall-Konstante den Ausdruck

$$R_H = \frac{r_p \mu_p^2 p - r_n \mu_n^2 n}{(\mu_p p + \mu_n n)^2} \quad (3.10)$$

an (mit  $r_p, r_n$ : Hall-Faktoren). Aufgrund der meist höheren Beweglichkeit der Elektronen gegenüber den Löchern muss die Löcherkonzentration die Elektronenkonzentration deutlich übersteigen, um einen Vorzeichenwechsel der Hall-Konstante zu bewirken, was eine praktische Bestimmung des Ladungsträgertypus erschweren kann.

### 3.7 Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

Wird eine Festkörperoberfläche mit Ionen bombardiert, führt dies zur Auslösung von Sekundärteilchen. Neben Elektronen und neutralen Atomen oder Molekülen werden auch sekundäre Ionen erzeugt. Diese können durch eine Ionenoptik einem Massenspektrometer zugeführt und nach ihrer spezifischen Ladung  $e/m$  getrennt detektiert werden. Da der Großteil der sekundären Ionen einfach geladen auftritt, lässt sich auf diese Weise ein Massenspektrum der untersuchten Oberfläche erstellen. Neben einer empfindlichen

Kontrolle der chemischen Zusammensetzung des Festkörpers ist auch die Untersuchung der lateralen und der Tiefenverteilung von Elementen möglich.

Eine tiefenaufgelöste Untersuchung wird ermöglicht durch die stetige Abtragung der beschossenen Fläche, so daß die sekundären Teilchen mit der Zeit aus immer tiefer liegenden Schichten stammen. Auf diese Weise können Proben bis in eine Tiefe von einigen Mikrometern mit einer Tiefenauflösung von wenigen Nanometern analysiert werden.

Als Methode mit der höchsten Nachweisempfindlichkeit für atomare Verunreinigungen - sie liegt für Alkali-Ionen im ppt-Bereich - ist SIMS heute ein unverzichtbares Instrument der Festkörperanalyse.

#### **Messprinzip**

Um sekundäre Ionen zu erzeugen, wird ein Strahl primärer Ionen der Energie 0,5 bis 20 keV auf die Probenoberfläche fokussiert. Ein auftreffendes Teilchen löst dort durch eine Reihe elastischer Stöße eine Kollisionskaskade aus, bevor es in einer Tiefe von etwa 1 bis 10 nm implantiert wird. Durch Umkehr der Impulsrichtung in der Stoßkaskade kommt es zu einem Materialabtrag an der Oberfläche (engl. sputtering), wobei die Austrittstiefe der gesputterten Teilchen nur 1 bis 2 nm beträgt. Für gewöhnlich beträgt die Sputterausbeute  $S$ , die Anzahl ausgelöster Sekundärteilchen pro eintreffendem Primärteilchen, 1 bis 10. Die Energie der emittierten Teilchen liegt im Bereich einiger Elektronenvolt. Jedoch ist nur ein Bruchteil von ihnen ionisiert und steht für eine SIMS-Analyse zur Verfügung. Dieser Anteil wird durch den Begriff der Sekundärionenausbeute  $S^\pm$  beschrieben und kann sich je nach Sputterbedingung um bis zu 5 Größenordnungen zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-5}$  unterscheiden.  $S^+$  zeigt einen deutlichen Zusammenhang mit der reziproken Ionisierungsenergie,  $S^-$  entsprechend mit der Elektronenaffinität. Die Sekundärionenausbeute hängt zudem vom sogenannten Matrixeffekt ab. Er beschreibt den Einfluß der unmittelbaren Umgebung des sekundären Teilchens auf seine Ionisationswahrscheinlichkeit. Der durch die Anwesenheit von Sauerstoff bedingte Sauerstoff-Matrixeffekt wird auch gezielt zur Steigerung der positiven Sekundärionenausbeute ausgenutzt.

Mit Hilfe einer Sekundärionenoptik werden die gesputterten Ionen und Ionenkomplexe gesammelt und einem Massenspektrometer zugeführt. Hier findet schließlich eine Selektion nach spezifischer Ladung  $q/m$  und anschließend die quantitative Erfassung im

Detektor statt.

Im I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen stehen zwei SIMS-Anlagen der Firma CAMECA-Riber des Typs MIQ 256 und MIQ 56A zur Verfügung. Sie können mit Sauerstoff-, Argon- oder Cäsium-Primärionen betrieben werden und sind mit einem Quadrupol-Massenspektrometer ausgestattet.

## 4 Halbleiterlegierungen

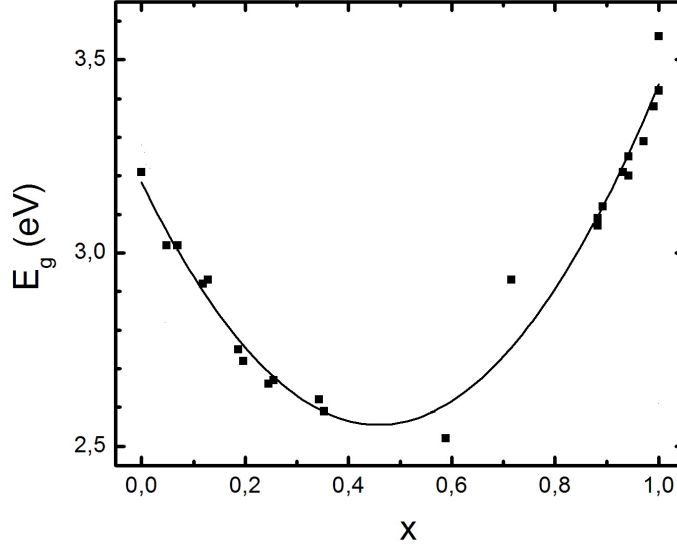
Um die physikalischen Eigenschaften bekannter Halbleiterverbindungen gezielt zu modifizieren und an anwendungsbezogene Erfordernisse anzupassen, ist es in vielen Fällen möglich, Halbleiterlegierungen  $AB_{1-x}C_x$  herzustellen. Die Eigenschaften der Ausgangsmaterialien AB und AC ändern sich dabei oft linear mit der Komposition  $x$ , wenn B und C isovalente Elemente darstellen. So läßt sich die Gitterkonstante für die meisten dieser Legierungen als kompositionsgewichteter Mittelwert aus den Gitterkonstanten der Ausgangsstoffe beschreiben:

$$a(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{AB}. \quad (4.1)$$

Dieses als Vegard-Regel[7] bekannte Verhalten trifft für wenige Mischsysteme (beispielsweise  $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [8]) näherungsweise ebenfalls für das kompositionsabhängige Verhalten der Bandkante zu. Für viele Materialsysteme zeigt sich jedoch eine starke Abweichung vom linearen Verhalten. Für diese Stoffe folgt die Größe der Bandkante einer in der Komposition quadratischen Funktion:

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1 - x)E_{AB} - bx(1 - x). \quad (4.2)$$

Dabei stellt  $b$  einen kompositionsunabhängigen Parameter dar, der in der Literatur als 'Bowing'-Parameter bekannt ist und in der Einheit eV die Stärke der 'Durchbiegung' der  $E_g(x)$ -Kurve angibt. Abb.4.1 zeigt exemplarisch das Bowingverhalten von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ [9]. Für den Großteil der bisher untersuchten Materialsysteme nimmt  $b$  positive Werte zwischen 0 und 1 eV an (Ausnahmen bis 15,7 eV[10]), was einer negativen Krümmung der Bandlückenkurve entspricht. Es existieren jedoch auch Legierungen deren aufwärtsgekrümmte  $E_g$ -Kurve mit einem (betraglich kleinen) negativem Bowingparameter beschrieben wird ( $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{Te}_2$ [8]).



**Abbildung 4.1:** Bowingverhalten von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  [5].

Einen Versuch, die beobachtete compositionsabhängige Variation der Bandkante theoretisch zu erklären, stellt die sog. 'Virtual Crystal Approximation' (VCA) dar ([11, 12]). Dabei werden die individuellen Elemente B und C durch ein virtuelles Element  $\langle \text{BC} \rangle$  mit gemittelten Eigenschaften ersetzt, so dass die Translationssymmetrie des Kristallgitters erhalten bleibt. Der Hamiltonoperator des Systems nimmt damit folgende Form an:

$$\hat{H} = -\nabla^2 + [xV_{AC}(\mathbf{r}) + (1-x)V_{BC}(\mathbf{r})], \quad (4.3)$$

wobei  $V_{AC}(\mathbf{r})$  und  $V_{BC}(\mathbf{r})$  die periodischen Potentiale der Ausgangsverbindungen darstellen.

Bernard und Zunger zeigen [11] jedoch, dass das VCA-Modell keine adequate Beschreibung des Bowingverhaltens liefern kann, da es die Verteilung und den lokalen Einfluss der Fremdatome im Wirtsgitter vernachlässigt, und schlagen ihrerseits eine alternative Beschreibung vor. Dabei wird zunächst eine Aufteilung des Bowingparameters  $b$  in einen

ordnungsbedingten Anteil  $b_I$  und einen unordnungsbedingten Anteil  $b_{II}$  vorgenommen mit

$$b = b_I + b_{II}. \quad (4.4)$$

Nachdem ein geringer Einfluss von Unordnungsphänomenen auf das Bandverhalten festgestellt wird, folgt weiter eine Aufteilung von  $b_I$  anhand der mikroskopischen Ursachen für die Bandkantenänderung in

$$b_I = b_{VD} + b_{CT} + b_{SR} \quad (4.5)$$

mit  $b_{VD}$ : Anteil durch Volumen-Deformation aufgrund der unterschiedlichen Größe der ausgetauschten Atome (in Analogie zur Bandkantenänderung durch hydrostatischen Druck),  $b_{CT}$ : Ladungstransfer (charge transfer) aufgrund einer Elektronegativitätsdifferenz der ausgetauschten Atome und  $b_{SR}$ : strukturelle Relaxation des Gitters (anschaulich dem Bild eines 'eingefrorenen' Phonons entsprechend).

Damit bleibt die Beschreibung des Bandkantenverlaufs weiterhin mit einem von der Zusammensetzung unabhängigen Bowingparameter gemäß Gl.4.2 möglich, während gleichzeitig die mikroskopischen Ursachen des Bowingverhaltens näher beleuchtet werden.

Theoretische Untersuchungen an  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  haben jedoch Indizien dafür geliefert[10], dass die Änderung der Bandlücke mit der Komposition  $x$  in einen 'bandartigen' Bereich aufgeteilt werden kann, in dem der Bowingparameter relativ klein und nahezu konstant ist, und einen 'verunreinigungsartigen' (impuritylike) Bereich mit deutlich größerem und kompositionsabhängigem Bowingparameter. Letzter Bereich ist für die meisten Halbleiterlegierungen vernachlässigbar gering ( $x \ll 1\%$ ), kann sich aber für isovalente Mischsysteme mit lokalisierten, tiefen Niveaus bis zu 20% erstrecken. Die Bildung solcher Niveaus wird begünstigt, wenn substituiertes und substituierendes Atom einen deutlichen Elektronegativitätsunterschied aufweisen. Sauerstoff in ZnTe ist ein gutes Beispiel für eine solche isoelektronische Verunreinigung in der Bandlücke. Für derartige Fremdatome ist die Löslichkeit jedoch für gewöhnlich gering[13]. Im Gegensatz zu Legierungen, in denen die ausgetauschten Atome ähnliche Eigenschaften aufweisen, werden diese Mischsysteme auch als 'highly mismatched alloys' (HMAs) bezeichnet.

In Systemen mit tiefen isovalenten Zentren sollte also  $b = b(x)$  kompositionsabhängig sein. Das 'band-anticrossing'(BAC)-Modell[14] stellt daher eine andere Herangehensweise zur Beschreibung des Bowingeffekts dar:

Nach diesem Modell spaltet nach dem Einbau der Verunreinigung das Leitungsband der Legierung durch die Abstoßung von Zuständen gleicher Symmetrie ('anticrossing'-Verhalten) in zwei Unterbänder  $E_+$  und  $E_-$  auf, für die sich anhand einer störungstheoretischen Rechnung

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2}(E_b + E_a(k) \pm \sqrt{[E_b - E_a(k)]^2 + 4C_{ab}^2}). \quad (4.6)$$

ergibt. Dabei ist  $E_b$  die Energie des lokalisierten Verunreinigungszustands,  $E_a(k)$  die Dispersionsrelation des Leitungsbandes und  $C_{ab}$  das Matrixelement der Wechselwirkung zwischen beiden. Nun kann unterschieden werden zwischen Systemen, in denen sich die lokalisierten Zustände innerhalb des Leitungsbandes bilden (wie es beispielsweise für  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  der Fall ist) und solchen, in denen die lokalisierten Niveaus unterhalb der Leitungsbandkante in der verbotenen Zone liegen. Im ersten Fall sorgt die Aufspaltung in die Unterbänder  $E_+$  und  $E_-$  dafür, dass durch die Abstoßung des  $E_-$ -Bandes und der Verunreinigungsniveaus sich die Bandkante verringert. Im zweiten Fall bildet sich ein isoliertes zusätzliches Band innerhalb der verbotenen Zone, sofern die lokalisierten Niveaus hinreichenden Abstand vom Leitungsband aufweisen. Ein solches Zwischenband wurde im quarternären System  $\text{ZnMnOTe}$  beobachtet, in dem sich die O-Niveaus etwa 0,2 eV unter dem Leitungsbandminimum befinden[1].

Für  $\text{ZnSTe}$  und  $\text{ZnSeTe}$  wird in neueren Untersuchungen[15] auf der tellurreichen Seite das BAC-Modell erfolgreich angewendet, während auf der S bzw. Se-reichen Seite analog eine Wechselwirkung der lokalisierten Te-Zustände mit dem Valenzband als Ursache des Bowingverhaltens herangezogen wird.

Es folgt ein Überblick über die Mischsysteme der Zn-Gruppe-VI-Verbindungen. Das Bowingverhalten aller drei Legierungen mit direkt benachbarten Chalkogenen wurde beschrieben ( $\text{ZnOS}$ ,  $\text{ZnSSe}$ ,  $\text{ZnSeTe}$ )[9, 8, 15], ebenso konnten die Materialien  $\text{ZnOSe}$  und  $\text{ZnSTe}$ [16, 17] hergestellt werden. Über die Synthese von  $\text{ZnOTe}$  und das kompositionsabhängige optische Verhalten ist hingegen nur wenig bekannt. Die Rolle von Sauerstoff

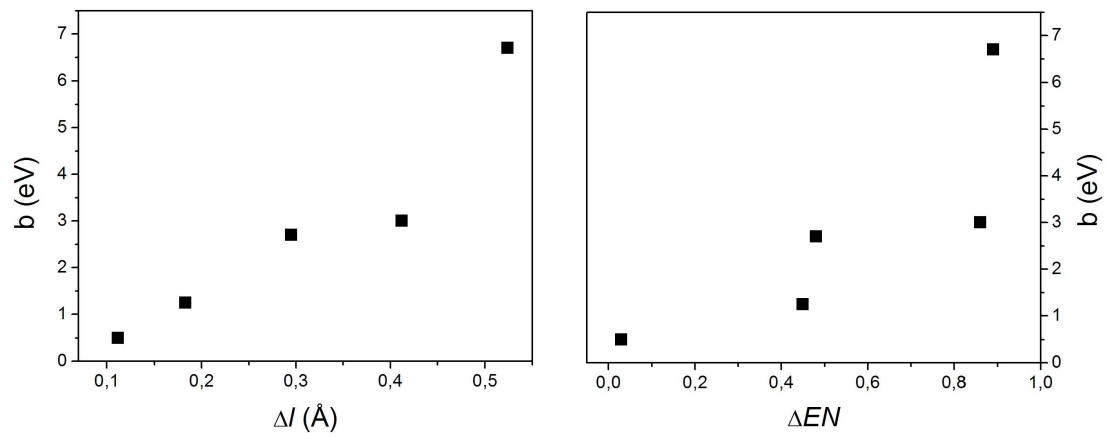
	$\Delta l$ (Å)	$\Delta EN$	b (eV)
$ZnO_{1-x}S_x$	0,412	0,86	3,0 [9]
$ZnS_{1-x}Se_x$	0,112	0,03	0,41. . . 0,63 [11]
$ZnSe_{1-x}Te_x$	0,183	0,45	1,23. . . 1,28 [11]
$ZnO_{1-x}Se_x$	0,524	0,89	6,7[5]
$ZnS_{1-x}Te_x$	0,295	0,48	2,4. . . 3,0 [11]
$ZnO_{1-x}Te_x$	0,707	1,34	?

**Tabelle 4.1:** Differenz der Bindungslängen  $\Delta l$ , Elektronegativitäten  $\Delta EN$  der Anionen und Bowingparameter  $b$  der Zn-VI-Legierungen.

als isoelektronische Verunreinigung in ZnTe mit der Fähigkeit, Elektronen an sich zu binden, wurde schon früh untersucht[18]. [19] gibt die Lage des Sauerstoffniveaus in ZnTe mit etwa 2 eV über dem Valenzbandmaximum an. Eine Verringerung der Bandkante mit dem Sauerstoffgehalt konnte im Gegensatz zu anderen Zn-VI-O-Verbindungen bisher nicht beobachtet werden. In [20] wird dagegen eine Blauverschiebung der freien Exzitonenemission dem Sauerstoffgehalt zugeschrieben. Beide Arbeiten behandeln tellurreiche ZnOTe-Schichten mit Sauerstoffanteilen unter 1%.

Die Synthese der Mischsysteme gestaltet sich schwieriger je deutlicher sich die Anionen unterscheiden. Wie zuvor beschrieben, spielen Elektronegativitäts- und Größenunterschiede in der Ausprägung des Bowingverhaltens eine Rolle. Tab.4.1 enthält entsprechende Daten, die die qualitative Abhängigkeit des Bowingparameters von diesen Größen wiedergeben (veranschaulicht in Abb.4.2). Dem dortigen Trend folgend wäre für ZnOTe ein Bowingparameter um 9 eV zu erwarten.





**Abbildung 4.2:** Bowingparameter der Zn-VI-Verbindungen in Abhängigkeit von der Differenz der Bindungslängen  $\Delta l$  und den Elektronegativitäten  $\Delta EN$ .

## 5 ZnTe, ZnO und Zn-O-Te-Verbindungen

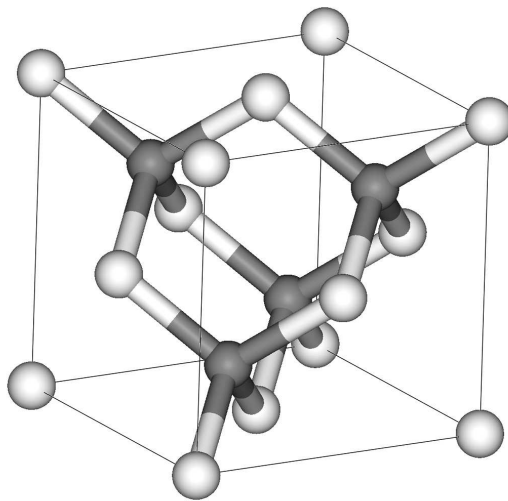
### 5.1 Zinktellurid

Die Verbindung Zinktellurid ist der Gruppe der II-VI-Halbleiter zuzuordnen. Unter diesen besitzt das Material eine vergleichsweise geringe direkte Bandkanten von 2,26 eV[21]. Im Gegensatz zu den übrigen Zn-Chalkogenid-Verbindungen weist ZnTe eine gute p-Dotierbarkeit auf. Durch seine Bandkante im sichtbaren Spektralbereich können ZnTe-Schichten Verwendung in der Optoelektronik finden. Mögliche Anwendungen reichen hier von grünen Leuchtdioden über Photodetektoren in optoelektronischen Schaltelementen bis zu funktionalen Schichten in der Photovoltaik. In CdTe-basierenden Solarzellen wird ZnTe aufgrund des geringen Valenzband-Offsets zwischen p-ZnTe und p-CdTe als Rückkontakt verwendet. Weitere Einsatzmöglichkeiten bieten sich als oberster Absorber in Tandem-Solarzellen und als Pufferschicht in IR-Detektoren.

Das Zink-Tellur System weist neben den reinen Elementen nur eine einzelne feste Phase auf. Abweichungen von der exakten Stöchiometrie sind vernachlässigbar[22].

Wie auch das namensgebende Zinksulfid kristallisiert Zinktellurid in der kubischen Zinkblende-Struktur. Diese lässt sich aus zwei überlagerten fcc-Gittern konstruieren, die um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind, wobei im Unterschied zur Diamantstruktur die beiden fcc-Untergitter mit verschiedenen Atomen besetzt sind. Jedes Zink-Atom ist dadurch tetraedisch von vier Tellur-Atomen umgeben und umgekehrt. Abb.5.1 zeigt die Einheitszelle - sie enthält vier ZnTe-Moleküle. Die Gitterkonstante beträgt 6,089 Å[17].

Abb.5.2 zeigt das Röntgendiffraktionsspektrum einer im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen pulverförmigen ZnTe-Probe aufgenommen mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung in



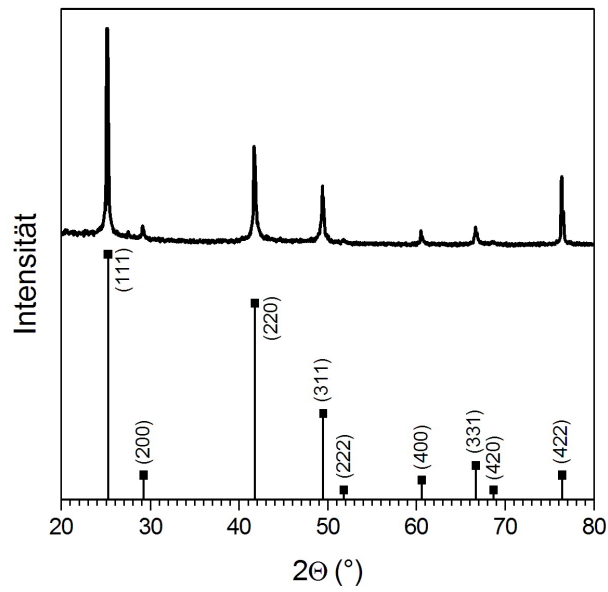
**Abbildung 5.1:** Zinkblendestruktur von ZnTe.

$\theta$ - $2\theta$ -Geometrie.

Eine Vielzahl von Herstellungsmethoden findet für die Synthese von ZnTe-Schichten Verwendung: Thermische Evaporation[21, 23], Molekularstrahl-Epitaxie[24, 25], MOVPE [26], Elektrodeposition[27], Kathodenzerstäubung[28, 17].

ZnTe zeigt eine intrinsische Löcherleitung, die  $\text{Zn}_{\text{Te}}$ -Defekten zugeschrieben wurde[29]. Aufgrund der hohen Löslichkeit von Stickstoff und Lithium[30] ist das Material in hohem Maße extrinsisch p-dotierbar. Auch Phosphor und Kupfer bilden Akzeptorniveaus in ZnTe aus. Die höchsten Löcherdichten von  $p = 10^{20} \text{cm}^{-3}$  wurden mit Stickstoff erreicht[31]. Im Gegensatz zu anderen Zn-VI-Verbindungen ist ZnTe nur schwer n-dotierbar. Mit Fluor und Chlor wurden Elektronendichten von maximal  $3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  erreicht.

Bandstrukturberechnungen von ZnTe wurden von Walter et al.[33] durchgeführt und von Sato und Adachi[32] mit optischen Daten abgeglichen. Verschiedene Übergänge zwischen kritischen Punkten konnten durch Messungen der optischen Reflexion verifiziert werden. Die zugehörigen Energien sind in Abb.5.3 eingezeichnet.



**Abbildung 5.2:** XRD-Pulverspektrum von ZnTe (oben) und Diffraktionsdaten des ICDD mit Indexierung der Reflexe (unten) ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung in  $\theta$ - $2\theta$ -Geometrie).

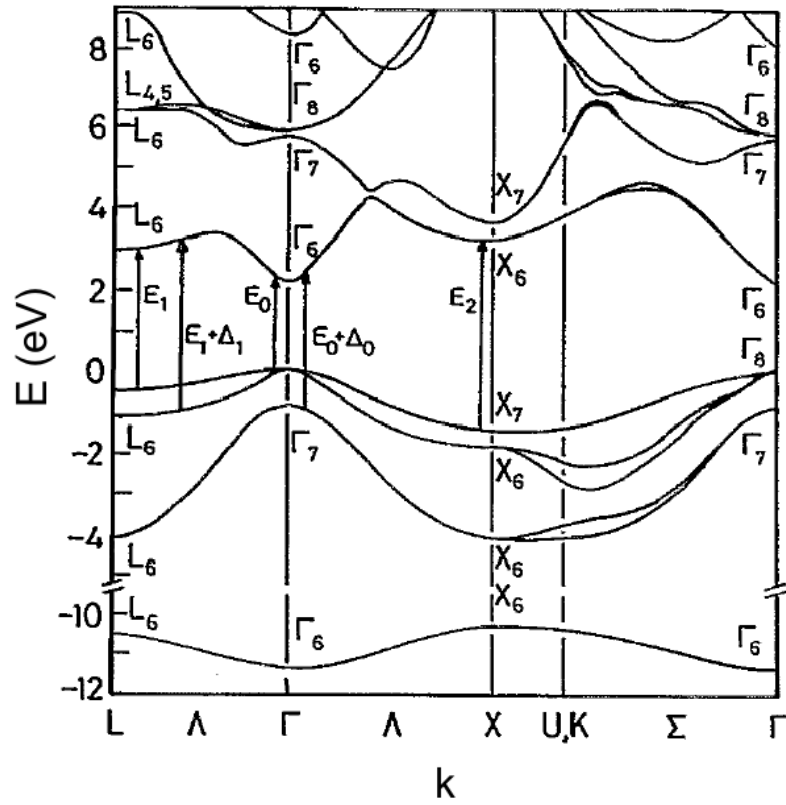


Abbildung 5.3: Bandstrukturdiagramm von ZnTe nach [32].

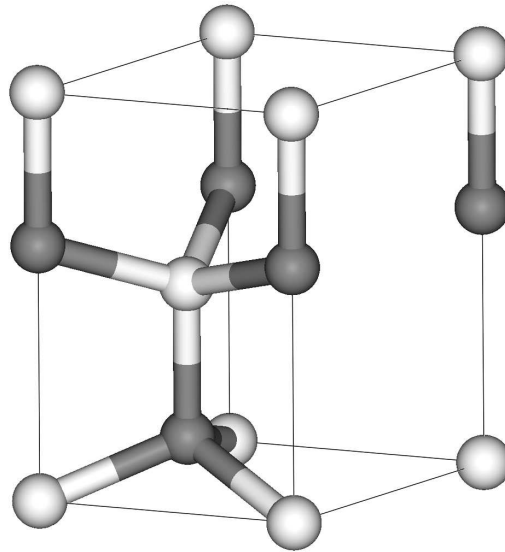


Abbildung 5.4: Wurtzitstruktur von ZnO.

## 5.2 Zinkoxid

Der Halbleiter ZnO kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (Abb.5.4) mit den Gitterkonstanten  $a = 3,250 \text{ \AA}$  und  $c = 5,206 \text{ \AA}$ . Wie auch in der verwandten Zinkblende-Struktur ist die Koordination der Gitteratome tetraedisch. Abb.5.4 zeigt die ZnO-Einheitszelle.

Mit einer Bandlücke im ultravioletten Spektralbereich von etwa 3,37 eV und einer hohen extrinsischen n-Dotierbarkeit, bei der Ladungsträgerdichten über  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  erreicht werden, eignet sich das Material für Anwendungen in Form von transparenten leitfähigen Schichten in Flachbildschirmen oder als Frontkontakt in Solarzellen. Aufgrund seiner hohen Resistenz gegen Strahlungsschäden ist es auch für extraterrestrische Anwendungen geeignet. Das Forschungsinteresse für zukünftige Anwendungen konzentriert sich zum Einen auf die Herstellung p-dotierter Schichten zur Realisierung transparenter homoepitaktischer optoelektronischer Bauteile. Durch eine hohe exzitonische Bindungsenergie ist ZnO dabei besonders für die Entwicklung von Laserdioden geeignet. Zum Anderen wird

			$E_g$ (eV)	$d$ (Å)	$\chi$
ZnO	n	Wurtzit	3,37 [34]	1,98	3,44
ZnS	n	Wurtzit, Zinkblende	3,6 [9]	2,342 <sup>a</sup>	2,58
ZnSe	n, (p)[30]	Zinkblende, (Wurtzit)	2,67 [35]	2,454 <sup>a</sup>	2,55
ZnTe	p	Zinkblende	2,26 [21]	2,637	2,1

**Tabelle 5.1:** Bandlücke  $E_g$ , Ladungsträgertyp, Kristallstruktur, Zn-Anion-Bindungslänge  $d$  [36, 4] und Pauling-Elektro negativität des Chalkogenatoms  $\chi$ .

<sup>a</sup>Zinkblende-Struktur

eine Curie-Temperatur von mehr als 300 K in ZnO:Mn vorausgesagt, die ZnO zu einem Kandidaten für potentielle spinbasierte elektronische Bauteile macht.

### 5.3 Übersicht der Zn-Gruppe-VI-Verbindungen

Tab.5.1 gibt einen Überblick über einige Eigenschaften der Zn-Chalkogenide.

### 5.4 Stöchiometrische Zn-Te-O-Verbindungen

Ternäre stöchiometrische Zn-Te-O-Verbindungen wurden bislang kaum untersucht und sind wenig dokumentiert. Die Verbindungen  $\text{ZnTeO}_3$  und  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  werden erwähnt[37]. Das Zink/Anionen-Verhältnis beträgt 0,25 bzw. 0,18. Es sind also deutlich zinkarme Wachstumsbedingungen notwendig, um bedeutende Mengen dieser Verbindungen zu synthetisieren. Unter der Annahme einer höheren Stabilität der binären Verbindungen kann man davon ausgehen, dass allenfalls Oberflächenoxide in ternärer Form vorliegen.

## 6 Sputterdeposition von ZnOTe

### 6.1 Tellurreiche Seite des ZnOTe-Mischsystems

Zunächst wurden die Untersuchungen auf die tellurreiche Seite des ZnOTe-Mischsystems beschränkt. Dazu wurden Schichten von einem keramischen ZnTe-Target hoher Reinheit (99,99%, ca. 10 cm Durchmesser) durch RF-Sputterdeposition auf Glassubstrate abgeschieden. In verschiedenen Strategien wurden die Herstellungsbedingungen variiert:

- Variation des Sauerstoff-Flusses
- Wachstum bei verschiedenen Substrattemperaturen
- Thermische Nachbehandlung unter verschiedenen Atmosphären
- Wachstum auf unterschiedlichen Substraten
- Wachstum auf einer ZnTe-Nukleationsschicht
- Versuche, Sauerstoff in der quaternären Verbindung ZnMgTeO zu stabilisieren
- Minimale Sauerstoffzugabe durch kurze manuelle Pulse des Gasflussreglers
- Variation der Sputterleistung
- Versuchte Herstellung eines ZnTe:O-Komposittargets

Die Substitution wurde dabei durch Röntgenbeugungsspektren anhand der Gitterverspannung beobachtet. Aufgrund der unterschiedlichen Größe von Tellur- und Sauerstoffatom kann abgeschätzt werden, dass der substitutionelle Einbau von 1 at.% Sauerstoff zu einer kompressiven Verspannung des ZnTe-Gitters zu einer Winkelverschiebung des



(111)-Röntgenreflexes von etwa  $0,1^\circ$  führen müsste. Während für wenige der hergestellten Proben eine Verspannung in dieser Größenordnung beobachtet werden konnte, gestaltet sich deren systematische Analyse schwierig. So wirkt sich der Oxidationszustand des Targets im sauerstoffarmen Kompositionsbereich sehr sensibel auf die Schichtzusammensetzung aus. Hinzu kommt, dass eine quantitative Bestimmung von Sauerstoffanteilen im Bereich unterhalb eines Prozents die Grenzen der zur Verfügung stehenden Messmethoden überschreitet (EDX, XPS, RBS, SIMS).

Als Fazit lässt sich festhalten, dass falls ein substitutioneller Einbau von Sauerstoff in ZnTe erfolgt ist, der Anteil weniger als 1 at.% beträgt.

## 6.2 Sauerstoffreiche Seite des ZnOTe-Mischsystems

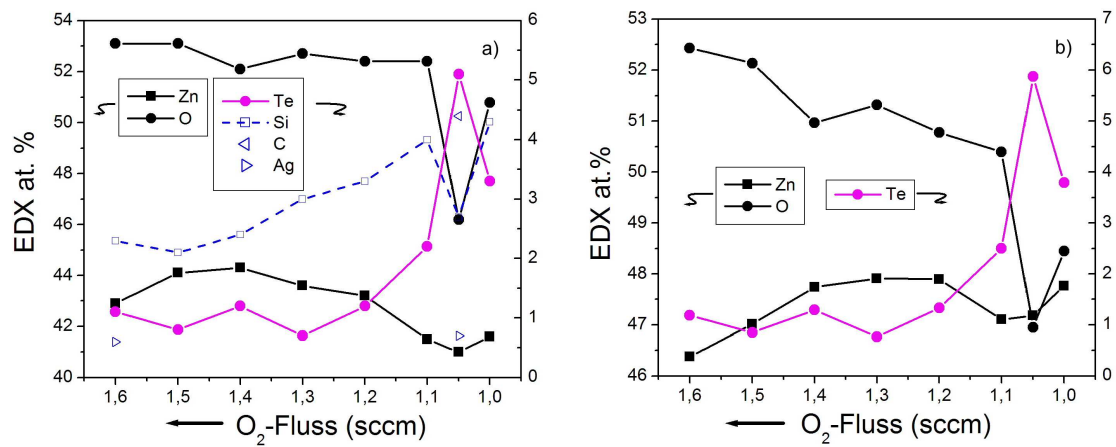
Substitutioneller Einbau von Tellur in ZnO gestaltet sich möglicherweise leichter, da aufgrund der Größe des Telluratoms der  $\text{Te}_\text{O}$ -Defekt energetisch interstitiellem Tellur vorgezogen wird. In ZnTe kann hingegen das kleinere Sauerstoffatom bis zu einem gewissen Grad Zwischengitterplätze einnehmen. Im Folgenden wird die sauerstoffreiche Seite des ZnOTe-Mischsystems untersucht und die Ergebnisse mit Daten verglichen, die jüngst von Nabetani et al.[37] anhand von Schichten, die durch Molekularstrahlepitaxie abgeschieden wurden, gewonnen werden konnten.

### 6.2.1 Deposition

Unter hinreichend hohen  $\text{O}_2$ -Reaktivgasflüssen sollte es in einem Sputterprozess möglich sein, ZnO:Te-Schichten von einem ZnTe-Target abzuscheiden. In analogen Experimenten mit einem ZnSe-Target wiesen die auf diese Weise entstandenen Schichten einen Selengehalt im unteren Prozentbereich auf ( $<10\%$ )[5].

Um im Folgenden den Einfluss von Tellur auf ZnO-Schichten zu untersuchen, wurde ein keramisches ZnTe-Target hoher Reinheit (99,99%) (ca. 10 cm Durchmesser) mit einer Sputterleistung von 300 W in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre abgetragen. Der Prozessdruck lag mit einem Fluss von 5 sccm Argon bei 2,7 Pa ( $2 \cdot 10^{-2}$  Torr). Der anfängliche  $\text{O}_2$ -Fluss betrug 2 sccm und wurde in nachfolgenden Depositionen schritt-

weise bis auf 1 sccm abgesenkt. Um ein Prozessgleichgewicht zu erreichen, wurde 15 Minuten bei geschlossener Substratblende vorgesputtert. Die nachfolgende Deposition dauerte 30 Minuten. Als Substrate dienten Floatglas, c-Achsen-orientierter Saphir und Saphir mit einer Deckschicht aus Galliumnitrid. Die Substrate wurden vor Depositionsbeginn auf 400°C geheizt und kühlten im Anschluss in einem Zeitraum von 1 bis 2 Stunden unter Hochvakuum auf ca. 60°C ab, bevor sie der Depositionskammer entnommen wurden.



**Abbildung 6.1:** Zusammensetzung von ZnO:Te bestimmt mit EDX, a) vor und b) nach Korrektur des Substrateinflusses.

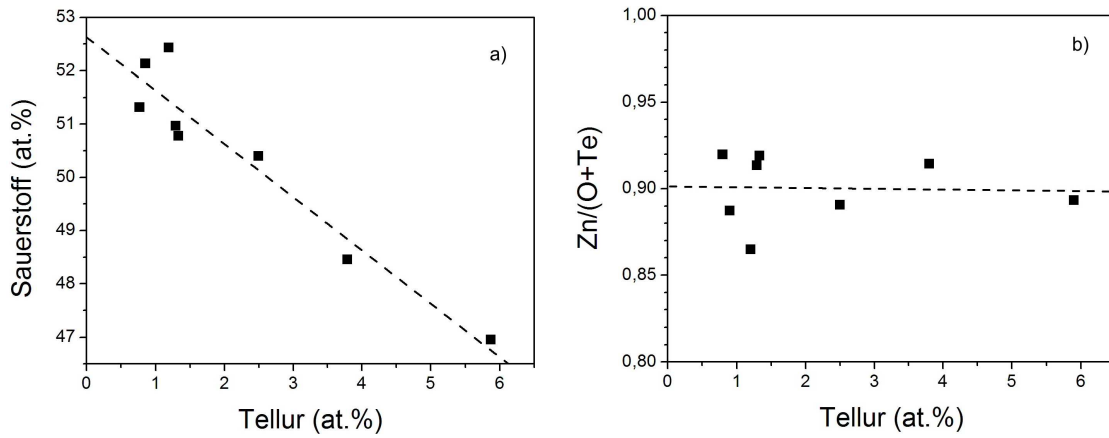
## 6.2.2 Resultate

### Zusammensetzung

Abb.6.1 a) zeigt die durch EDX ermittelte Schichtzusammensetzung von tellurhaltigen ZnO-Schichten, die auf Glas abgeschieden wurden. Der Probenherstellung entsprechend sind die Daten von hohen zu niedrigen  $O_2$ -Flüssen aufgetragen.

Der Einfluss des Glassubstrats zeigt sich im gemessenen Siliziumanteil von bis zu 4 at.% und ist auf die hohe Informationstiefe der Messmethode zurückzuführen. Der Anstieg des Si-Signals mit fallendem  $O_2$ -Fluss deutet ein leichtes Absinken der Schichtdicke an. Eine Verfälschung des Sauerstoffsignals lässt sich anhand der gemessenen Siliziumwerte jedoch leicht korrigieren, indem bei bekannter Zusammensetzung des Substrats ( $SiO_2$ ) der Sauerstoffanteil um den zweifachen Siliziumanteil verringert wird. Die korrigierten Daten sind in Abb.6.1 b) dargestellt.

Bei Absenkung des  $O_2$ -Flusses ändert sich zunächst das Zn/O-Verhältnis, während der Te-Anteil relativ konstant bei etwa 1% liegt. Erst unter einem Fluss von 1,2 sccm wird verstärkt Tellur auf Kosten von Sauerstoff in die Schichten eingebaut. In diesem Bereich zeigt die Ausgleichsgerade in Abb.6.2 a) das substitutionelle Verhalten der Chalkogene,



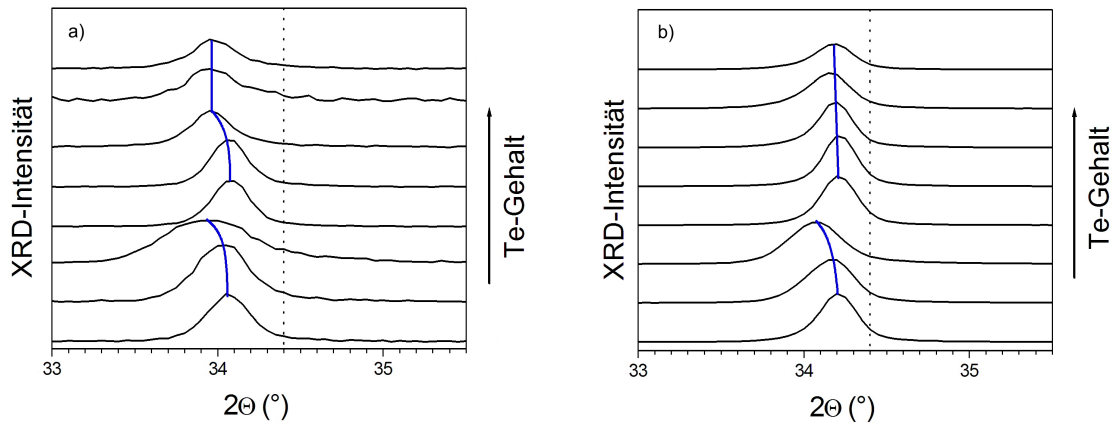
**Abbildung 6.2:** a) Sauerstoff- gegen Tellurgehalt, b) Zink-zu-Anionen-Verhältnis in ZnO:Te bestimmt mit EDX.

während bei geringem Tellurgehalt Abweichungen auftreten, die direkt durch den nicht konstanten Zinkanteil bedingt sind. Ob die Substitution im ZnO-Kristallgitter stattfindet oder tellurhaltige Phasen auf Kosten sauerstoffhaltiger gebildet werden, kann hier noch nicht unterschieden werden.

In Abb.6.2 b) ist das Zink/Anionen-Verhältnis gegen den Sauerstoff-Fluss aufgetragen. Es lässt sich erkennen, dass EDX-Messungen über den gesamten Parameterbereich ein deutliches Zinkdefizit anzeigen. Da eine derart hohe Leerstellenkonzentration für ZnO nicht bekannt ist, liegt hier ein Indiz für die Existenz von Fremdphasen wie Tellur, Telluroxid oder Zinkoxitellurid vor.

### Strukturelle Eigenschaften

Abb.6.3 zeigt Röntgendiffraktionsmessungen an ZnO:Te-Schichten auf Glas und auf Saphir. Unter den angegebenen Gasflüssen findet einphasiges polykristallines Wachstum von ZnO statt. Sofern Fremdphasen vorhanden sind, liegen sie entweder nicht in kristalliner Form vor oder in zu geringer Konzentration, um detektiert zu werden. Der einzige auftretende Reflex entspricht einer Kristallitorientierung in (0002)-Richtung. Ei-



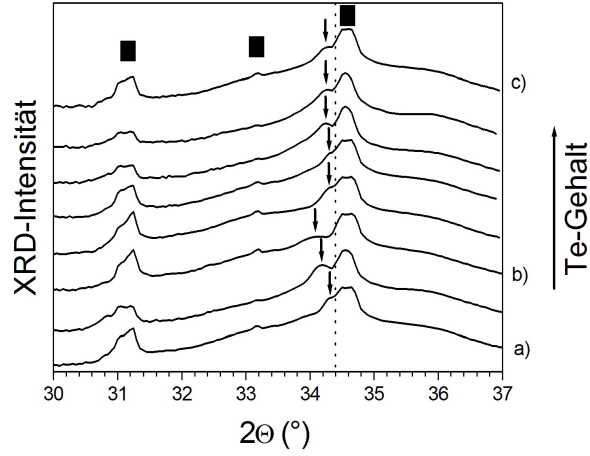
**Abbildung 6.3:** XRD-Diagramm von ZnO:Te auf Floatglas (a) und auf Saphir (b) (Die Markierung gibt die Winkelposition des (0002)-Reflexes für einen Volumenkristall an).

ne deutliche tensile Verspannung der Schichten gegenüber einem Volumenkristall ist zu erkennen. Darüber hinaus findet eine Variation der Peakposition mit dem angebotenen Sauerstoff-Fluss statt in Form einer anfänglich leichten Relaxierung (von hohen Flüssen ausgehend) und anschließend erneuter Verspannung. Wird ein Wert von etwa 1,1 sccm unterschritten, nimmt die Intensität der Reflexe und damit der Anteil der kristallinen Phase ab. Unter 1 sccm  $O_2$  findet amorphes Schichtwachstum statt, bis bei hinreichend geringem Fluss schließlich ZnTe-Phasen auftreten.

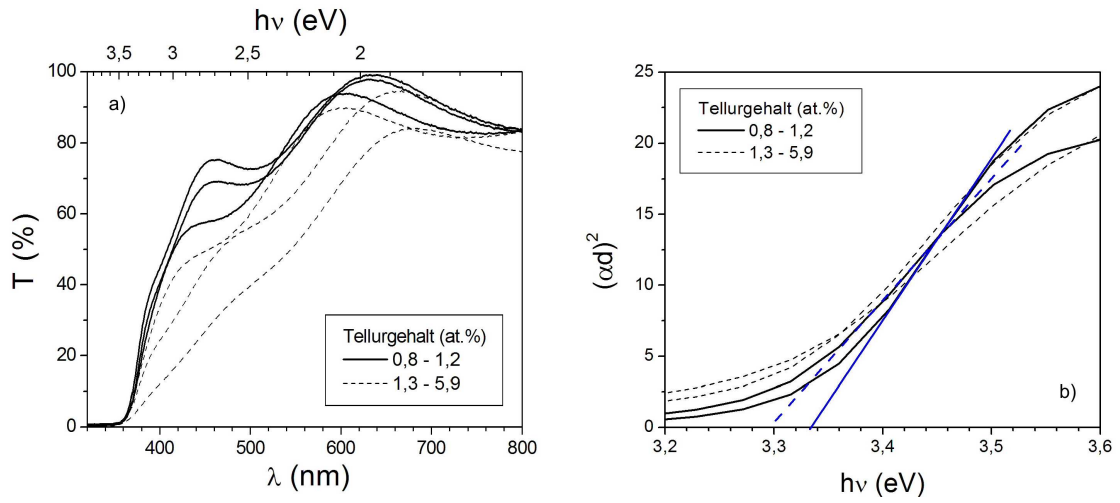
Abb.6.4 gibt entsprechende Messergebnisse an Proben wieder, die auf Galliumnitrid-Substrat abgeschieden wurden. Überlagerung durch Reflexe aus dem Substrat erschweren hier jedoch eine exakte Winkelbestimmung. Qualitativ zeigt sich auf GaN das selbe Verhalten wie auf Glas und Saphir.

### Optische Eigenschaften

Optische Transmissionsmessungen wurden an den auf Glas und Saphir gewachsenen Proben durchgeführt. Die Galliumnitrid-Substrate zeigten aufgrund ihrer nur einseitig geschliffenen Oberfläche zu geringe Transmissionswerte für eine sinnvolle Messung. Abb.6.5 a) zeigt die Spektren der auf Glas abgeschiedenen Proben. Deutlich ist eine Absorptionskante bei etwa 3,3 eV zu erkennen. Die Abflachung der Kante bei sinkendem



**Abbildung 6.4:** XRD Diagramm von ZnO:Te auf GaN. Reflexe aus dem Substrat (■) und aus der ZnO:Te-Schicht (↓) sind markiert.



**Abbildung 6.5:** Transmissionsspektren von ZnO:Te auf Floatglas (a) und Bandkantenbestimmung (b).

O<sub>2</sub>-Angebot deutet auf eine steigende Defektkonzentration der Proben hin.

Unter Einbeziehung zusätzlicher Reflexionsmessungen wurde  $\alpha d$  aus dem Zusammenhang

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (6.1)$$

ermittelt mit T: Transmission, R: Reflexion,  $\alpha$ : Absorptionskoeffizient,  $d$ : Schichtdicke.

Die genaue Bestimmung der Bandkante erfolgt über die Auftragung von  $(\alpha d)^2$  gegen die Photonenenergie  $h\nu$  und Extrapolation des linearen Anteils der Absorptionskante auf  $(\alpha d)^2 = 0$ . Abb.6.5 b) zeigt den Prozess für Proben auf Glas.

### 6.2.3 Diskussion

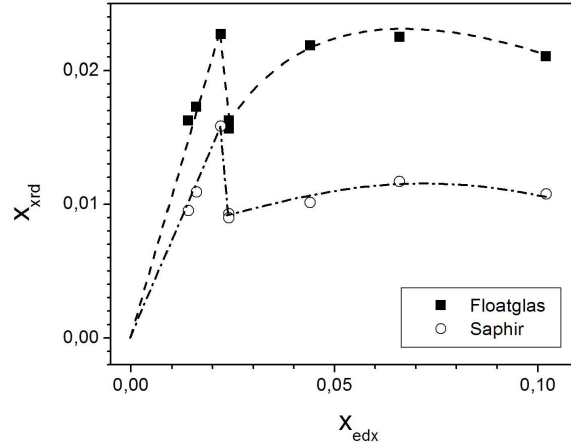
Der  $x$ -Anteil Tellur in ZnO<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> kann anhand der durchgeführten EDX-Messungen direkt aus dem relativen atomaren Anteil nach Multiplikation mit Faktor 2 übernommen werden. Dabei wird die Annahme gemacht, dass eine einphasige Schichtzusammensetzung vorliegt. Dies wird zwar durch die XRD-Ergebnisse gestützt, die keine kristallinen Fremdphasen aufzeigen, muss jedoch aufgrund des deutlich unterstöchiometrischen Zinkanteils als starke Vereinfachung gesehen werden.

Die XRD-Messungen selbst bieten über die messbare Verspannung des Gitters ebenfalls die Möglichkeit zu einer Abschätzung des Tellurgehalts. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Änderung des Gitterparameters allein auf den substitutionellen Einbau von Tellur zurückzuführen ist und sich gemäß dem Vegard-Gesetz kompositionsgewichtet aus den Ionenradien von Sauerstoff und Tellur berechnen lässt. Aus

$$\frac{c_{Te}}{c_0} = \frac{x r_{Te} + (1 - x) r_O}{r_O} \quad (6.2)$$

mit  $c_{Te}$ : Gitterkonstante der tellurhaltigen Schicht,  $c_0 = 5,21 \text{ \AA}$ : Gitterkonstante von ZnO[36],  $r_{Te} = 2,21 \text{ \AA}$ ,  $r_O = 1,40 \text{ \AA}$ : Ionenradien von Te und O folgt

$$x = \frac{c_{Te}/c_0 - 1}{r_{Te}/r_O - 1}. \quad (6.3)$$

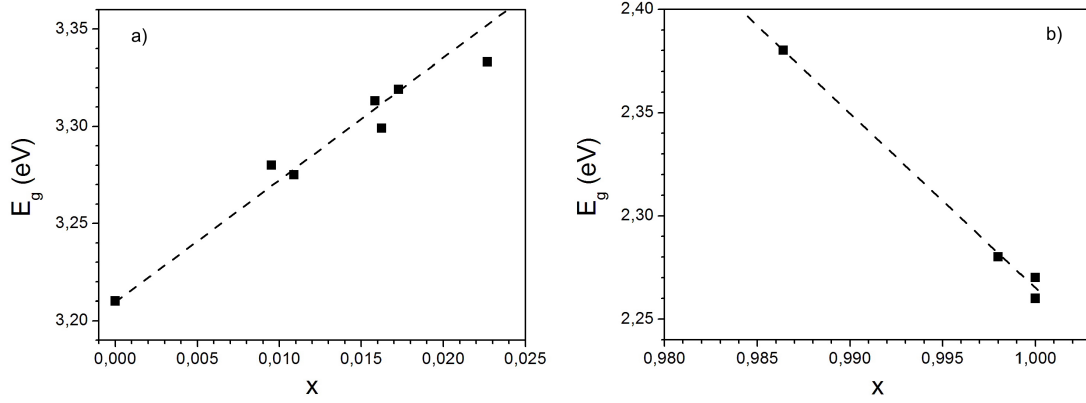


**Abbildung 6.6:** Telluranteil  $x_{xrd}$  (Gitterverspannung) gegen  $x_{edx}$  (Komposition).

Abb.6.6 stellt den auf diese Weise errechneten Telluranteil  $x_{xrd}$  aufgetragen gegen  $x_{edx}$  ermittelt aus EDX-Messungen dar. Für geringe Telluranteile zeigt sich eine hinreichend gute Übereinstimmung der Werte und deutet damit ein Verhalten gemäß dem Vegard-Gesetz für Mischsysteme an. Ein Te-Gehalt von über 2% führt jedoch zu einer deutlichen Relaxierung gefolgt von einer nicht-linearen Zunahme der Gitterverspannung und erneuter Relaxierung, wenn ein Te-Anteil von etwa 10% erreicht ist. Außerdem zeigt sich eine durchgehend geringere Verspannung in Proben, die auf Saphir gewachsen sind, was wahrscheinlich in der Vorgabe des Gitterparameters durch das gerichtete Substrat begründet liegt.

Nach Reduzierung auf diejenigen Datenpunkte, denen Vegard-Verhalten zugeschrieben werden konnte, ist in Abb.6.7a) für Schichten auf Floatglas und Saphir die Bandkante gegen den aus der Gitterverspannung ermittelten Tellurgehalt aufgetragen. Eine deutliche Blauverschiebung der Bandkante mit steigendem Tellurgehalt ist zu erkennen. Der Wert der Bandkante für reine ZnO-Schichten wurde den Untersuchungen an  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten entnommen[9], die in der selben Depositionskammer hergestellt wurden. Dort wurde für gesputterte ZnO-Schichten eine im Vergleich zum Volumenkri-

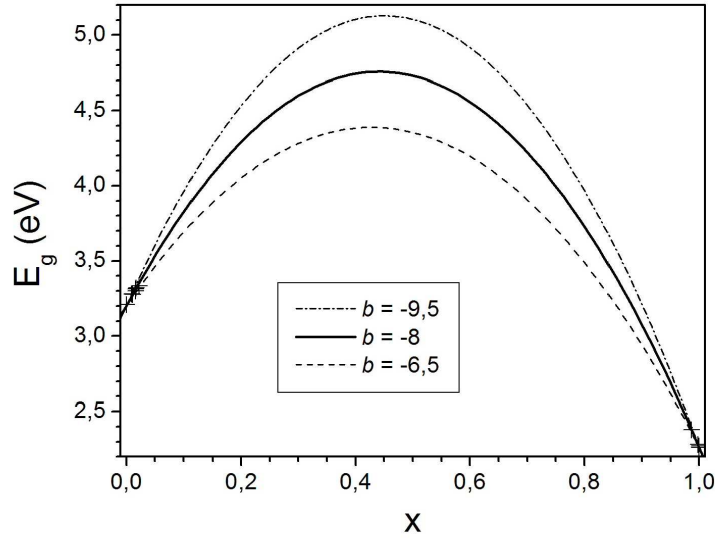




**Abbildung 6.7:** Bandkante von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Te}_x$  gegen den Te-Anteil  $x$ , a) sauerstoffreiche Seite, b) tellurreiche Seite (nach Nabetani et al.[37]).

stall mit  $E_g = 3,37$  eV etwas geringere Bandkante von 3,21 eV gefunden. Extrapolation der Daten in Abb.6.7a) führt auf einen ähnlichen Wert. Die Beobachtung untermauert und ergänzt damit die Ergebnisse von Nabetani et al.[37]. Die Schichtdeposition erfolgt dort durch Molekularstrahlepitaxie auf GaAs-Substraten. Die Autoren beobachten auf der tellurreichen Seite des ZnOTe-Mischsystems ebenfalls eine Blauverschiebung der Bandkante. Abb.6.7b) stellt die Ergebnisse dieser Arbeitsgruppe den neuen Ergebnissen auf der sauerstoffreichen Seite der Legierung gegenüber.

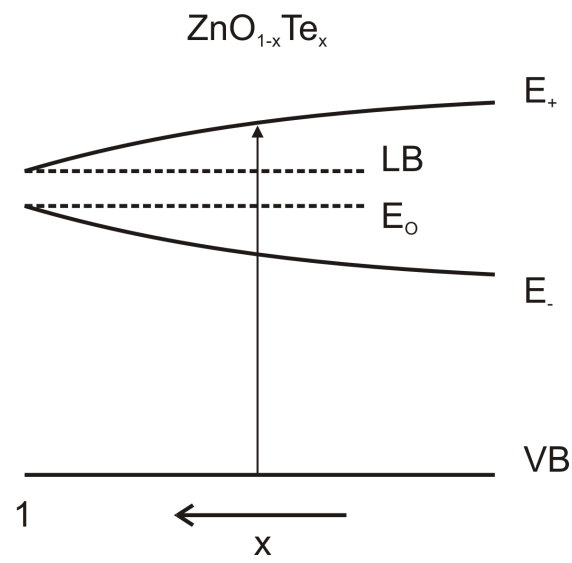
Unter der Annahme eines kompositionsunabhängigen Bowingparameters ergibt sich für  $b$  ein Wert von  $-8 \pm 1,5$  eV, der betragsmäßig in der erwarteten Größenordnung liegt (vgl. Abb. 4.2). Abb. 6.8 zeigt entsprechende Bowingkurven nach Gl.4.2. Wie schon für ZnOSe beobachtet[5], kann auch hier von einer großen Mischungslücke ausgegangen werden, innerhalb der die Synthese von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Te}_x$  nicht möglich ist. Die Existenz eines negativen Bowingparameters lässt sich möglicherweise unter der Annahme erklären, dass die Bandkante von ZnOTe durch optische Übergänge in das blauverschobene  $E_+$ -Unterniveau (nach Formel 4.6) bestimmt ist. Abb. 6.9 verdeutlicht schematisch diese Überlegung. Die rotverschobenen  $E_-$ -Zustände, die in anderen Zn-O-VI-Legierungen für die Verringerung der Bandkante verantwortlich sind und in ZnMnOTe als eigenständiges Zwischenband auftreten, scheinen hier nicht in ausreichender Stärke optisch aktiv zu



**Abbildung 6.8:** Mögliches Bowingverhalten von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Te}_x$  anhand der Datenpunkte aus Abb. 6.7 ( $b$ : Bowingparameter).

sein, so dass sie unter den verwendeten Methoden einer Detektion nicht zugänglich sind.

Im Hinblick auf die Untersuchungen von Wu et al.[15] an  $\text{ZnS}:\text{Te}$  und  $\text{ZnSe}:\text{Te}$  muss auch in  $\text{ZnO}:\text{Te}$  auf der tellurarmen Seite des Mischsystems eine Wechselwirkung von lokalisierten Te-Zuständen mit dem ZnO-Valenzband in Betracht gezogen werden.



**Abbildung 6.9:** Schematische Darstellung zum Bowingverhalten in  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Te}_x$ .

## 7 Kupferoxide und -sulfide

Kupfer bildet zwei bekannte stabile Verbindungen mit Sauerstoff mit den stöchiometrischen Verhältnissen  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ . In der englischsprachigen Literatur herrschen für die beiden Oxide die Bezeichnungen 'cuprous' und 'cupric oxide' vor. Daneben findet sich die Ausdrucksform  $\text{Cu(I)O}$  und  $\text{Cu(II)O}$ , die den Oxidationszustand des Kupfers wiedergibt oder die Verwendung der mineralogischen Namen Cuprit (engl. 'cuprite') und Tenorit (engl. 'tenorite'). Tab. 7.1 fasst die unterschiedlichen Bezeichnungen zusammen. Im Folgenden werden die Kupferoxide anhand ihrer stöchiometrischen Verhältnisse als  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  bezeichnet.

Eine Quelle [38] berichtet über eine dritte stabile Kupfer-Sauerstoff-Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  bzw.  $\text{Cu}_{1,33}\text{O}$ , die in der Mineralogie als Paramelakonit (engl. 'paramelaconite') bekannt ist.

Name:	cuprous oxide	cupric oxide
Stöchiometrie:	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{CuO}$
Oxidationszustand:	$\text{Cu(I)O}$	$\text{Cu(II)O}$
Mineralogie:	cuprite	tenorite

**Tabelle 7.1:** Benennung der Kupferoxide

### 7.1 $\text{Cu}_2\text{O}$

$\text{Cu}_2\text{O}$  kristallisiert in kubischer Struktur mit vier Kupfer- und zwei Sauerstoffatomen in der Einheitszelle. Jedes Cu-Atom ist in linearer Koordination von zwei O-Atomen umgeben und jedes O-Atom liegt im Zentrum eines Tetraeders aus Cu-Atomen. Die dadurch erreichte Packungsdichte ist gering [39]. Der Bindungscharakter wird am Allgemeinen als

Bandlücke (eV)	Herstellungsmethode	Quelle
1,86...2,15 <sup>1)</sup>	Reaktives DC Magnetronspattern	[50]
2,1/2,14/2,58 <sup>2)</sup>	Elektrodeposition	[51]
2,4	Oxidation	[52]
2,45 <sup>3)</sup>	Reaktives RF Magnetronspattern	[38]
2,48/2,41/2,39 <sup>4)</sup>	[activated reactive evaporation]	[53]

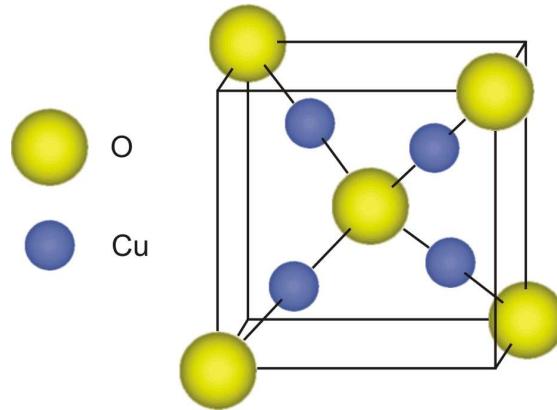
**Tabelle 7.2:** Experimentell ermittelte Bandlücke von  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

ausgeprägt ionisch betrachtet mit nahezu radialsymmetrischer Ladungsverteilung um die Atompositionen. Die Gitterkonstante beträgt 4,2696 Å[40]. Eine graphische Darstellung der Einheitszelle zeigt Abb. 7.1. Es wurde beobachtet, dass  $\text{Cu}_2\text{O}$  in nanokristalliner Form in einer orthorhombischen Struktur kristallisieren kann[41].

$\text{Cu}_2\text{O}$  weist für gewöhnlich hohe stöchiometrische Abweichungen in Form von Kupfer- und Sauerstoffleerstellen auf. Erstere werden in einer Konzentration bis  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , letztere bis  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  beobachtet[42].

Es wurden Bandstrukturberechnungen ausgeführt [40, 43, 44, 45, 46] mit unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich der Größe der Bandlücke. Die Werte reichen von 1,77 eV in frühen Veröffentlichungen bis zu 0,8 eV in aktuelleren Berechnungen. In allen theoretischen Betrachtungen wird eine direkte Bandlücke bei  $\Gamma$  gefunden. Deutlich wird die Diskrepanz zu experimentell ermittelten Bandlückenenergien, die in einem Bereich von 1,86 bis 2,58 eV beobachtet werden (siehe Tab.7.2). Nach [47] haben die obersten Valenzbandzustände und die untersten Leitungsbandzustände gleiche Parität. Eine direkte Anregung in diese Zustände kann daher über die Absorption von Dipolstrahlung nicht stattfinden. Die Bandkante ist somit direkter und verbotener Natur[42, 40, 48, 49].

Verschiedene Methoden zur Synthese von  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurden erfolgreich angewendet. Die kontrollierte Oxidation von Kupfer[54, 55, 52, 56, 57, 58] muss bei hohen Temperaturen oder unter vermindertem Sauerstoffpartialdruck stattfinden, wie anhand des Cu-O-Phasendiagramms deutlich wird (Abb. 7.2). Neben der Elektrodeposition[51] und Laserablation[59] sind reaktives RF und DC Magnetron-Sputtern häufig angewandte



**Abbildung 7.1:** Einheitszelle von  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Methoden zur Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten[60, 50, 38, 61, 62]. Einkristalle wurden mit Hilfe des Zonenschmelzverfahrens[42] oder durch Ziehen aus der Schmelze [56, 57, 63] hergestellt. In [53] wird von der Synthese nanokristalliner  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten durch plasmaaktivierte reaktive Verdampfung von Kupfer berichtet.

$\text{Cu}_2\text{O}$  weist ein prominentes Spektrum an Exzitonenabsorptionen auf. Es treten mehrere Serien auf, deren Energieniveaus jeweils exakt die  $1/n^2$ -Relation erfüllen, die vom Termschema des Wasserstoffatoms bekannt ist, was  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu einem idealen Modellsystem für exzitronische Spektren macht. Abb.7.3 stellt nach [57, 56] ein schematisches Termschema am  $\Gamma$ -Punkt dar, in dem die vier Exzitonen serien (gelb, grün, blau, indigo) aus den Übergangsmöglichkeiten zwischen den beiden höchsten Valenzbandzuständen und den beiden tiefsten Leitungsbandzuständen hervorgehen.

Aufgrund der hohen Konzentration an natürlich auftretenden Gitterfehlstellen ist der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristall ein intrinsischer p-Leiter. Kupferleerstellen  $V_{\text{Cu}}$  gelten als dominierende Akzeptoren. Daneben werden Sauerstoff- und Kupfer-Doppelleerstellen genannt[60]. Je nach Herstellungsmethode werden unterschiedliche Löcherkonzentrationen erreicht. Tab. 7.3 gibt eine Übersicht über die elektrischen Eigenschaften von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten. Mit Hilfe von Sputterverfahren werden hier die geringsten elektrischen Widerstände erreicht.

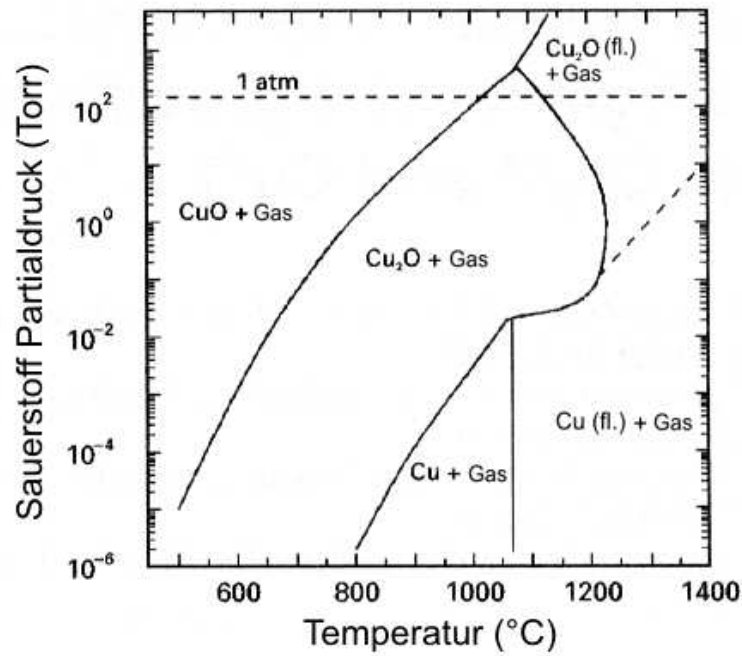
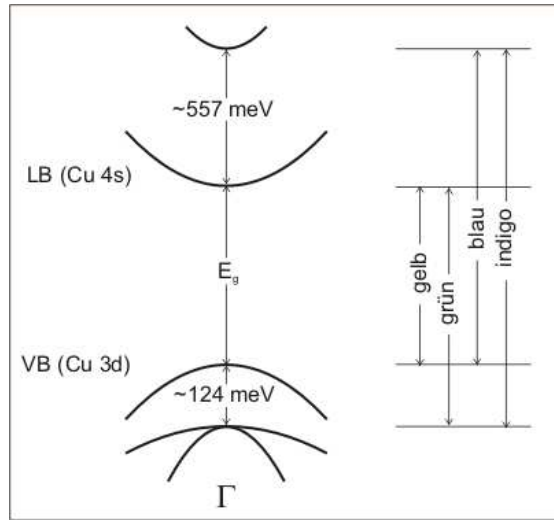


Abbildung 7.2: Phasendiagramm des Cu-O-Systems (nach [42]).

$p$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	Herstellungsmethode	Quelle
$10^{13} - 10^{15}$	$10^2$	$1,5 \times 10^2$ - $1 \times 10^4$	temperaturbehandelte Einkristalle	[58, 64]
$1 \times 10^{16}$	34	18	DC Magnetronspattern	[50]
$1 \times 10^{16} - 4 \times 10^{17}$			RF-Magnetronspattern	[60]
		60	PLD	[59]
		$10^3$	Cu-Oxidation	[54]
		$10^4 - 10^6$	Elektrodeposition	[59]

Tabelle 7.3: Löcherkonzentration  $p$ , Hall-Beweglichkeit  $\mu$  und spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$  von Cu<sub>2</sub>O.



**Abbildung 7.3:** Exzitonenserien in  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach [57, 56].

## 7.2 CuO

Die grundlegenden Eigenschaften des Halbleiters  $\text{CuO}$  sind bisher vergleichsweise wenig erforscht. Das Material kristallisiert im Gegensatz zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  in der weniger symmetrischen monoklinen Struktur mit den Gitterparametern  $a = 4,713 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,420 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,135 \text{ \AA}$  und  $\beta = 99,58^\circ$  [42]. Jedes Atom ist von vier nächsten Nachbarn der anderen Sorte umgeben (Abb. 7.4), wobei die Bindungen sowohl ionische als auch kovalente Anteile besitzen [40].

Die Bandstruktur von  $\text{CuO}$  wurde erstmals von Ching et al. berechnet [40] und gibt eine direkte Bandlücke bei  $\Gamma$  von  $1,60 \text{ eV}$  wieder. [65] gibt einen Überblick über experimentell bestimmte Bandlücken mit Werten zwischen  $1,21$  und  $1,5 \text{ eV}$  ( $1,4 \text{ eV}$  [52]), während [38] einen deutlich höheren Wert von  $2,11 \text{ eV}$  beobachtet.

Lithium-dotiertes  $\text{CuO}$  wird in [66] als p-Leiter mit einer effektiven Lochmasse von  $7,9 m_0$  und einer geringen Beweglichkeit von  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beschrieben.  $\text{CuO}$  weist zudem eine antiferromagnetische Ordnung bei niedrigen Temperaturen auf.



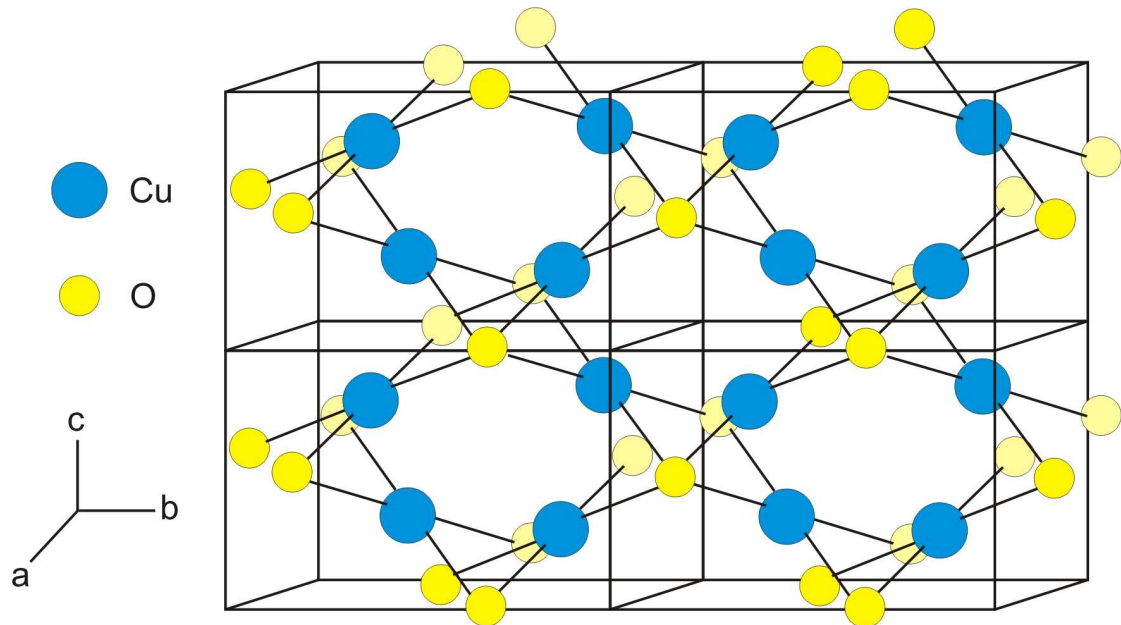


Abbildung 7.4: Kristallstruktur von CuO nach [40].

### 7.3 Kupfersulfide

Mehrere stabile Kupfersulfide sind bekannt und werden nach ihrem Kupferanteil  $x$  in  $\text{Cu}_x\text{S}$  unterschieden. Tab. 7.4 zeigt eine Übersicht. Dabei wird je nach Zusammensetzung und Wachstumstemperatur eine Vielzahl verschiedener Kristallstrukturen ausgebildet[67]. Verwendung finden Kupfersulfide aufgrund ihrer Reflexions- und Transmissionsseigenschaften als selektive Strahlungsfiler für Architekturglas und photothermische Absorber [68], sowie durch zum Teil sehr hohe Ladungsträgerdichten als leitfähige Beschichtung organischer Polymere [69]. Die Verwendung in  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  Solarzellen wurde aufgrund von Degradationseffekten und geringen Wirkungsgraden nicht weiter verfolgt. Aktuell [70] wird auch die Realisierung von auf  $\text{Cu}_2\text{S}$  basierenden Nanoschaltern für nichtflüchtige Speicherelemente in der Mikroelektronik untersucht, wobei die Cu-Ionenleitfähigkeit des Materials genutzt werden soll.

Kupfersulfide sind entartete p-Leiter. In  $\text{Cu}_2\text{S}$  werden Löcherkonzentrationen von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in CuS sogar von  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  erreicht[73]. Größe der Bandkanten und Art des

Stöchiometrie	Bezeichnung	Eg (eV)	Struktur[67]
Cu <sub>2</sub> S	Chalcocite	1,05. . . 1,21 (ind.) 1,7. . . 1,82 (dir.) [71, 72]	orthorhombisch, hexagonal (>103°C)
Cu <sub>1,96</sub> S	Djurleite	1,3 eV (dir) [72]	orthorhombisch, tetragonal (>80°C)
Cu <sub>1,8</sub> S	Digenite	1,55 eV (ind) [72]	kubisch
Cu <sub>1,75</sub> S	Anilite		orthorhombisch
CuS	Covellite	1,55 eV (ind) [72]	hexagonal

**Tabelle 7.4:** Bezeichnungen, Bandlücken und Struktur der stabilen Kupfersulfid-Phasen.

optischen Übergangs sind in Tab.7.4 zusammengefasst.

## 8 Synthese von $\text{Cu}_x\text{O}$

### 8.1 Schichtdeposition

Die Deposition von Kupferoxiden erfolgte in einer RF-Sputteranlage durch die Zerstäubung eines Kupfertargets der Reinheit 99.999% (Durchmesser ca. 10 cm) mit Argon als Prozessgas (Reinheit 99.999%) und variabler Zugabe von Sauerstoff als Reaktivgas (Reinheit 99.998%). Als Substrat dienten handelsübliche Mikroskopie-Probenträger aus Glas. Die Kathodenzerstäubung fand bei einem Argon-Fluss von 5 sccm und einer Leistung von 200 W statt. Dabei wurde die zum Generator reflektierte Leistung auf Werte unter 10 W minimiert, was in einer Bias-Spannung von etwa 2,4 kV am Target resultierte. Zur Herstellung von Kupferoxiden verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung wurde der Sauerstoff-Fluss von 0 bis 3.7 sccm variiert. Vor der 15-minütigen Schichtabscheidung wurde das Kupfertarget fünf Minuten lang bei geschlossener Substratblende besputtert, um stabile Prozessbedingungen zu erreichen. Die nachfolgende Depositionsdauer betrug 15 Minuten. Die Substratheizung wurde zunächst nicht verwendet, Energieübertragung aus dem RF-Plasma führte jedoch zu einer Aufheizung im Substratbereich auf Temperaturen knapp unter 100°C am Ende des Prozesses.

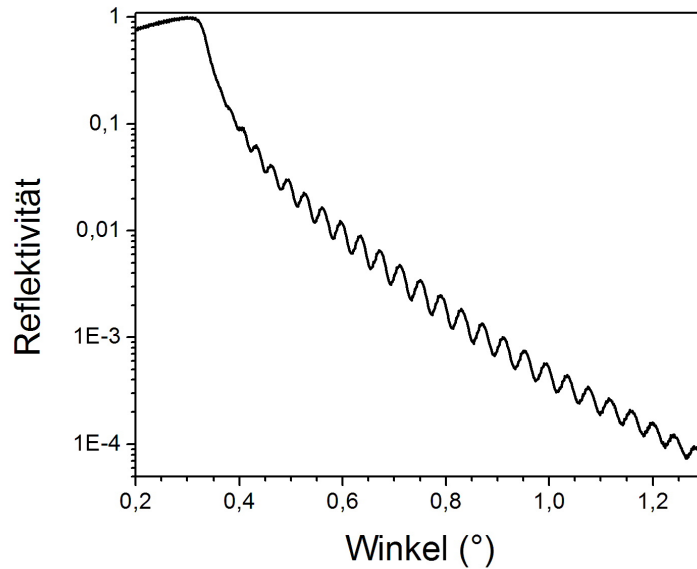
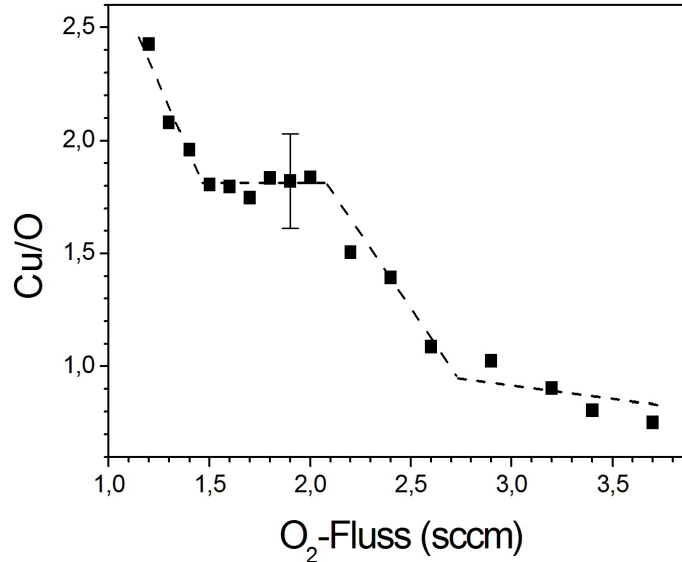


Abbildung 8.1: XRR-Spektrum einer  $\text{Cu}_x\text{O}$ -Schichten.

## 8.2 Resultate

Die Schichtdicke wurde anhand der Depositionsrates des Prozesses abgeschätzt. Dazu wurden kurze, 5-minütige Depositionen durchgeführt und die Schichtdicken dieser Proben durch Röntgenreflektometrie bestimmt (Abb.8.1). Für einen 15-minütigen Abscheidungsprozess resultieren bei konstanter Sputterleistung damit Schichten von etwa 300 nm Dicke. Außerdem kann der im Verlauf der Probenserie steigende Sauerstoff-Fluss einen Einfluss auf die Depositionsrates ausüben, sofern dadurch die Sputterausbeute am Kupfer-Target geändert wird. Ein Hinweis auf relativ konstante Schichtdicken findet sich jedoch in den optischen Transmissions- und Reflexionsspektren, deren schichtdickenbedingte Intensitätsschwankungen nur geringfügig mit dem Sauerstoffangebot variieren. (siehe Abb. 8.6, 8.8).



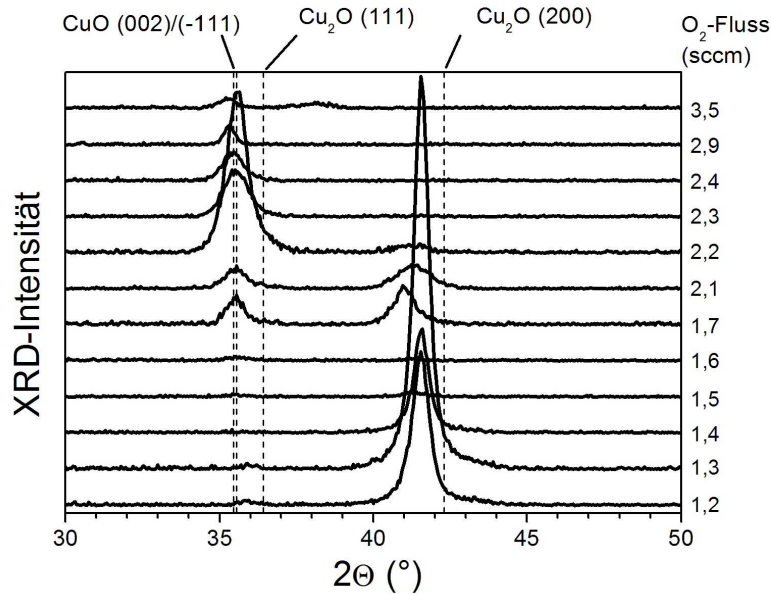
**Abbildung 8.2:** Cu/O Verhältnis in den abgeschiedenen Schichten mit steigendem Sauerstoff-Fluss. Die Werte resultieren aus EDX-Messungen.

### 8.2.1 $\text{Cu}_x\text{O}$ -Schichten abgeschieden bei Raumtemperatur

#### Zusammensetzung und strukturelle Schichteigenschaften

Die Zusammensetzung der Schichten wurde durch EDX (Energiedispersive Röntgenanalyse) untersucht. In einigen der Proben wurde Silizium im unteren Atomprozent-Bereich nachgewiesen, was in dieser Größenordnung bei geringer Depositionstemperatur nicht auf Eindiffusion aus dem Substrat zurückgeführt wird. Vielmehr handelt es sich um tatsächliches Substratmaterial, das aufgrund der relativ zur Schichtdicke hohen Informationstiefe der Messmethode nachgewiesen wurde. Mit der bekannten Zusammensetzung des Glassubstrats ( $\text{SiO}_2$ ) läßt sich jedoch eine einfache Korrektur der gemessenen Sauerstoffkonzentrationen durchführen.

Abb.8.2 zeigt das Verhältnis der atomaren Kupfer- und Sauerstoffanteile innerhalb der Schichten. Es lassen sich vier Bereiche unterscheiden: Auf einen Übergangsbereich bei geringen Flüssen folgt von 1,5 bis 2,0 sccm ein Bereich konstanter Zusammensetzung.

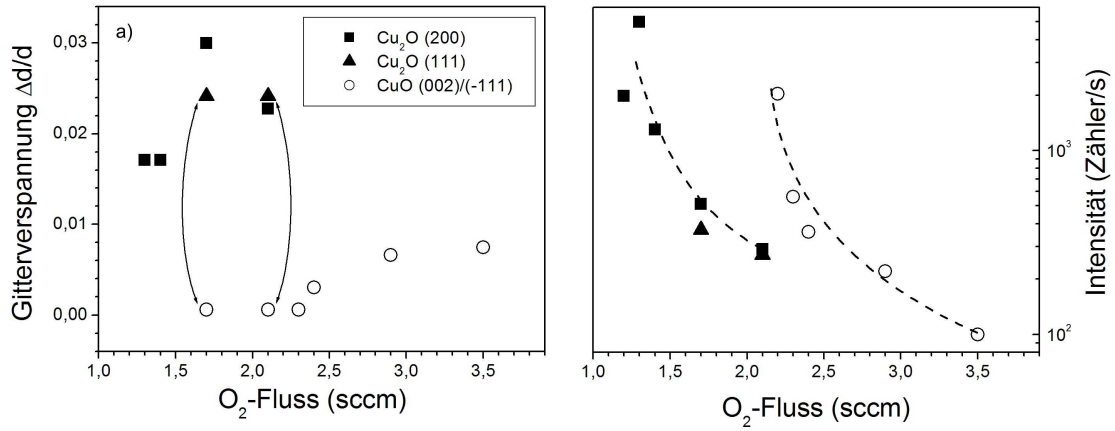


**Abbildung 8.3:** XRD-Spektren von  $\text{Cu}_x\text{O}$ -Schichten mit variablem Sauerstoff-Fluss.

Das Cu/O-Verhältnis ergibt sich hier aus den gemessenen Werten zu 1,8, jedoch muss die begrenzte Genauigkeit der Messmethode insbesondere bei der Bestimmung des Sauerstoffanteils berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 3.4). Nimmt man einen absoluten Fehler von 2 at.% bzw. 3 at.% für das Cu- bzw. O-Signal an, lässt sich dem Plateaubereich die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase zuordnen.

Es folgt ein weiterer Übergangsbereich, in dem das Cu/O-Verhältnis bis unter den Wert 1 sinkt, bevor erneut eine flacher Verlauf relativ konstanter Zusammensetzung auftritt.

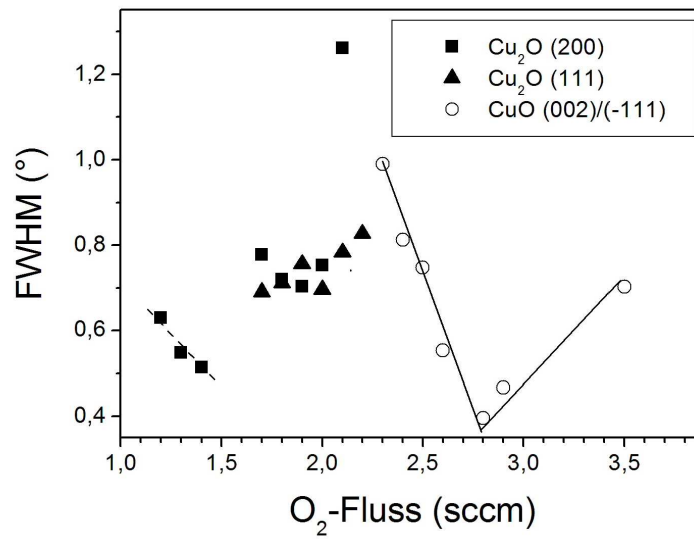
Röntgendiffraktometrische Messungen (Abb. 8.3) zeigen strukturell unterschiedliche Bereiche in Abhängigkeit des Sauerstoff-Flusses während der Deposition. Bei geringem Sauerstoffangebot werden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Beugungsreflexe beobachtet. Die polykristallinen Schichten weisen hier eine starke Vorzugsorientierung der Kristallite in (100)-Richtung auf. Bei Erhöhung des Flusses entstehen zunächst nahezu amorphe Schichten, im An-



**Abbildung 8.4:** a) Verspannung und b) Intensität der Röntgenreflexe von  $\text{Cu}_x\text{O}$ -Schichten mit variablem Sauerstoff-Fluss.

schluss tritt ein zweiphasiges Wachstum auf, unter hohem Sauerstoff-Fluss bleibt schließlich allein die  $\text{CuO}$ -Phase bestehen.

Die Zuordnung der Reflexe zu den bekannten Kupferoxidphasen erfolgt mit Hilfe der ICDD-Datenbank. Dabei scheint es aus stöchiometrischer Hinsicht (s. o.) plausibel, die bei geringen sowie hohen  $\text{O}_2$ -Flüssen beobachteten Röntgenpeaks der  $\text{Cu}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CuO}$ -Phase zuzuordnen. Auffällig ist dabei die starke Verspannung in der erstgenannten Phase, angedeutet durch die Verschiebung des Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber dem gegebenen Wert für Volumenkristalle. Abb. 8.4a gibt die Verspannung quantifiziert in der Form  $\Delta d/d$  wieder mit den Literaturwerten  $d$  für die Phasen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(200),  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(111) und  $\text{CuO}$ -(111) und den aus den Beugungswinkeln ermittelten Abweichungen  $\Delta d = d_{\text{exp}}/d - 1$ . Der Bereich mittleren Sauerstoffangebots (1,7 bis 2,1 sccm) lässt dabei zunächst keine eindeutige Interpretation der neu hinzugekommenen Phase zu. Die entsprechenden Datenpunkte sind in der Abbildung markiert. Eine Entmischung in  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  ist ebenso denkbar wie das Auftreten einer zweiten, gleichermaßen verspannten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase. Wie in Abschnitt 8.2.2 gezeigt wird, gibt es jedoch Hinweise, die auf die letztere der beide Deutungen schließen lassen. Auch der starke Anstieg in der Intensität des Röntgenreflexes ab einem Fluss von 2,2 sccm (Abb. 8.4b) lässt vermuten, dass erst ab hier die  $\text{CuO}$ -Phase das Spektrum zu dominieren beginnt.



**Abbildung 8.5:** Breite der Röntgenbeugungsreflexe von  $\text{Cu}_x\text{O}$ -Schichten mit steigendem Sauerstoff-Fluss.



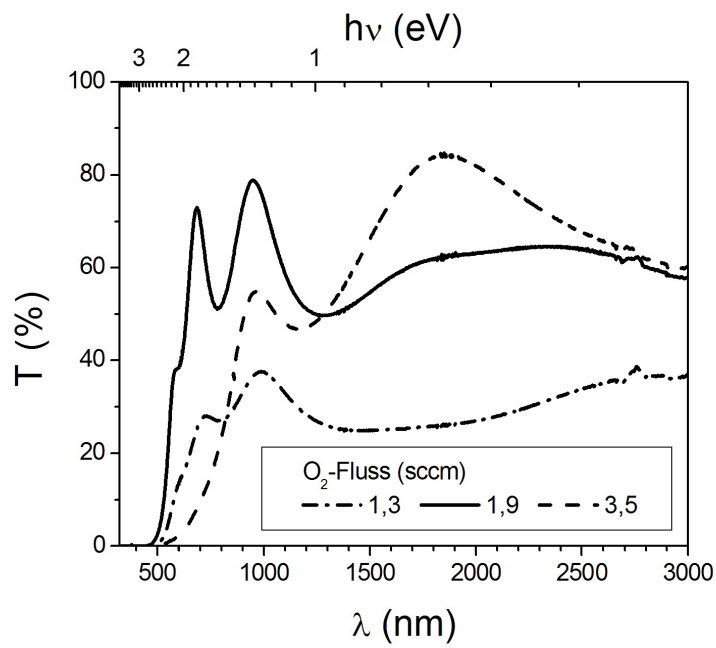
Die Röntgenbeugungsreflexe weisen hohe Halbwertbreiten auf, was für Sputterschichten nicht ungewöhnlich ist. Geringe Kristallitgrößen und defektinduzierte Verspannungen innerhalb der Kristallite können zu einer Peakverbreiterung führen. Abb. 8.5 zeigt die Variation der Halbwertsbreiten mit steigendem Sauerstoffangebot. Über die Scherrer-Formel ist eine grobe Abschätzung der Korngrößen möglich, sofern spannungsbedingte Peakverbreiterungen ausgeschlossen werden können. Für die untersuchten Proben ergeben sich damit Korngrößen von 7 bis 25 nm.

### Optische Schichteigenschaften

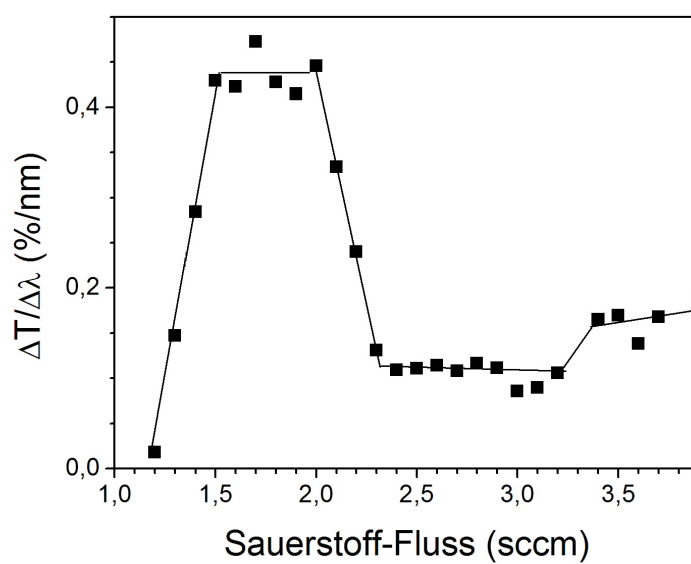
Die optischen Eigenschaften, insbesondere die Lage der Bandkante, wurden mit optischer Transmissionsspektroskopie bei Raumtemperatur untersucht (Abb. 8.6). Für kleine Sauerstoff-Flüsse weisen die Schichten zunächst geringe Transmission im infraroten Spektralbereich auf – ein Hinweis auf metallischen Charakter durch einen hohen Cu-Gehalt. Der Wert steigt auf 60 bis 70% an, sobald mit steigendem  $\text{O}_2$ -Fluss ein Bereich konstanter Zusammensetzung erreicht wird. Gleichzeitig bildet sich eine scharfe Absorptionskante aus. Im Bereich hoher Flüsse ist deutlich eine rotverschobene Bandkante zu erkennen.

Die Güte der Absorptionskante ist ein Indikator für die Defektkonzentration in den Schichten und kann auf unterschiedliche Weise quantifiziert werden. Durch das Auftreten von Schichtdickeninterferenzmustern in den Transmissionsspektren gestaltet sich eine Bestimmung der Absorptionskantenbreite – z.B. des Wellenlängenintervalls zwischen 10 und 90% Transmission – schwierig. Stattdessen wird versucht, eine Steigung der Kante anzugeben im Bereich, bevor Interferenzen auftreten. Trotz der Ungenauigkeit der Methode lässt sich an Abb. 8.7 erkennen, dass die höchsten optischen Güten für Schichten erreicht werden, die bei Flüssen zwischen 1,4 und 2,1 sccm hergestellt wurden. Für diesen Bereich wurde zuvor eine konstante Schichtzusammensetzung ermittelt. Erst für Flüsse ab 3,4 – EDX-Analyse lässt hier  $\text{CuO}$ -Wachstum vermuten – zeigt sich ein weiterer geringer Anstieg der Absorptionskantenschärfe.

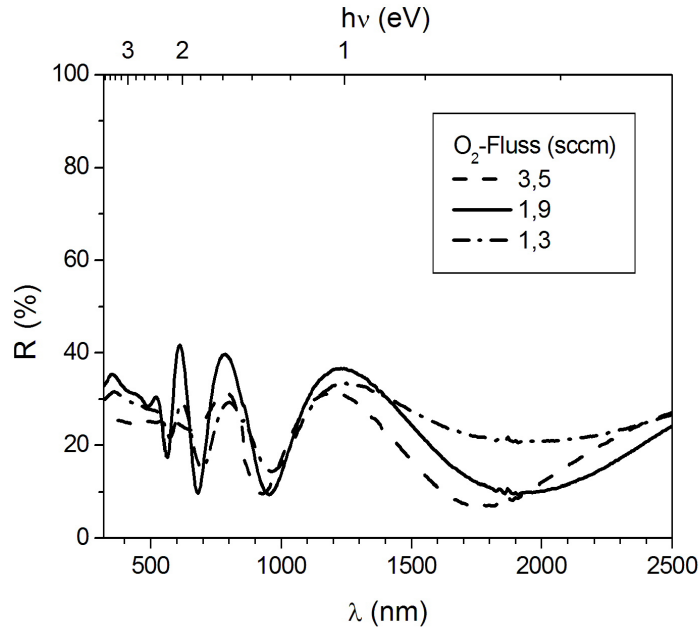
Die optische Reflexion liegt bei etwa 30% und zeigt nur geringe Abweichungen innerhalb der Probenreihe (Abb. 8.8).



**Abbildung 8.6:** Optische Transmissionspektren von Kupferoxidschichten hergestellt unter verschiedenen Sauerstoff-Flüssen.



**Abbildung 8.7:** Steigung der Transmissionskurve im Bereich der Absorptionskante.



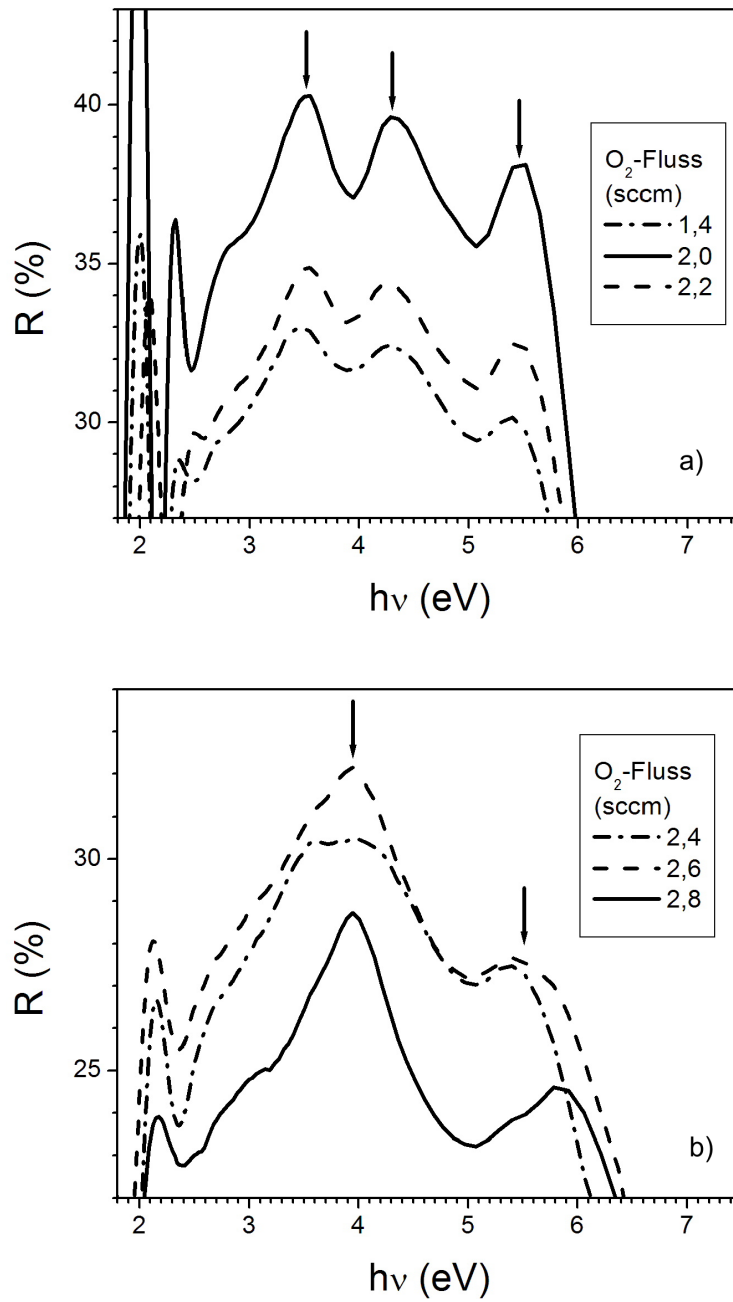
**Abbildung 8.8:** Optische Reflexionsspektren von Kupferoxidschichten hergestellt unter verschiedenen Sauerstoff-Flüssen.

Der optische Bereich zwischen der fundamentalen Absorptionskante und etwa 6 eV ist durch Messung der Reflektivität einer genaueren Analyse zugänglich und gibt Information über die Bandstruktur des Materials wieder (Abb. 8.9). Beobachtet werden drei charakteristische Reflexionsmaxima bei Sauerstoff-Flüssen bis etwa 2,2 sccm, die vermutlich der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase zugeordnet werden können. Unter höheren Flüssen treten dagegen zwei Maxima auf, die anhand der XRD-Ergebnisse mit dem Auftreten der  $\text{CuO}$ -Phase einhergehen.

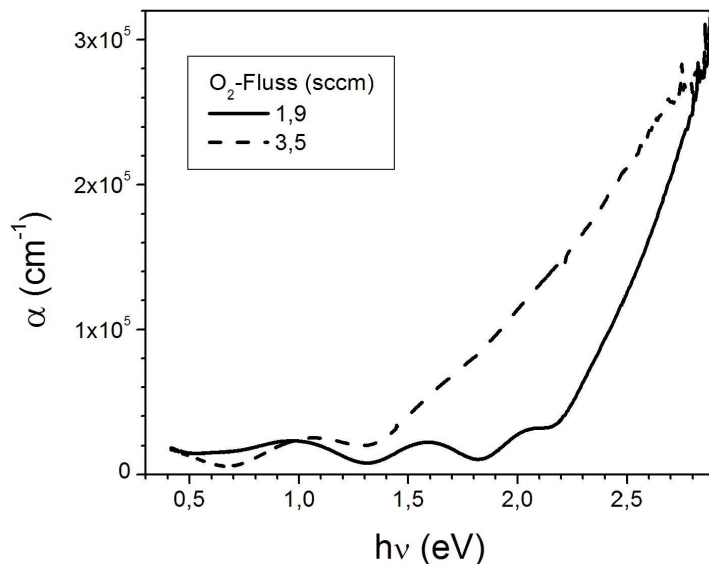
Aus den Transmissionsspektren kann  $\alpha d$  über den Zusammenhang

$$\alpha d = \ln \frac{1 - R}{T}$$

bestimmt werden mit  $\alpha$ : Absorptionskoeffizient,  $d$ : Schichtdicke,  $R$ : Reflexionsgrad,  $T$ : Transmissionsgrad. Zur Bestimmung der Bandkante wird  $(\alpha d)^n$  gegen die Photonenenergie  $h\nu$  aufgetragen. Abb. 8.10 zeigt, dass der Absorptionskoeffizient für eine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -



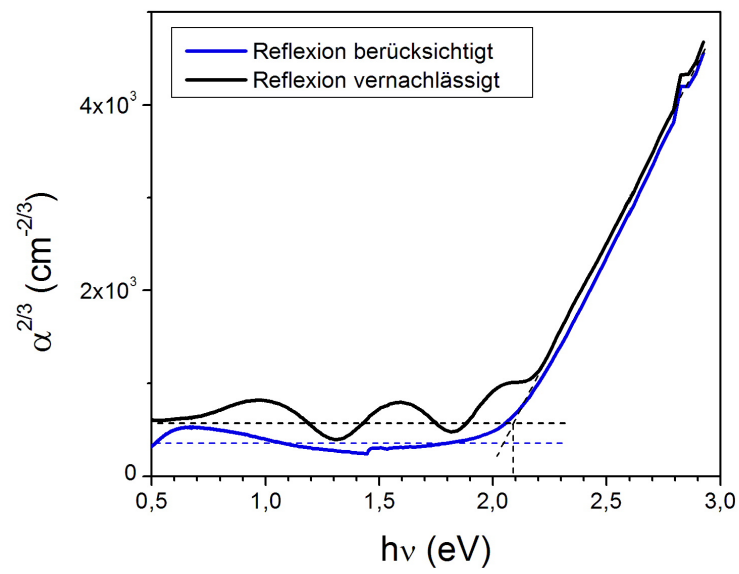
**Abbildung 8.9:** Optische Reflexionsspektren von Kupferoxidschichten im Bereich oberhalb der Bandkante – a) 1,4 - 2,2 sccm  $\text{O}_2$ , b) 2,4 - 2,8 sccm  $\text{O}_2$ .



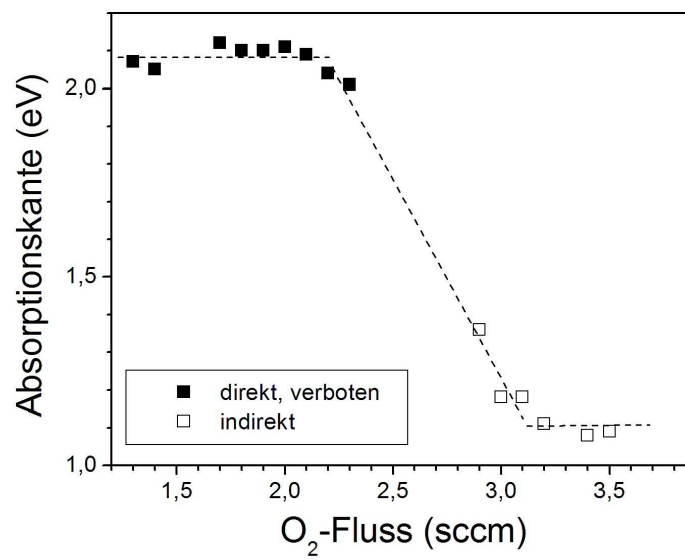
**Abbildung 8.10:** Absorptionskoeffizient einer  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und einer  $\text{CuO}$ -Schicht.

Schicht (1,9 sccm  $\text{O}_2$ ) oberhalb der Bandkante Werte von mehr als  $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  erreicht. Ähnliche Werte werden für Schichten erreicht, die bei hohen Flüssen hergestellt wurden, jedoch ist der Anstieg der Bandkante hier deutlich flacher. Der Verlauf der Absorptionskante für  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten folgt einer  $(h\nu)^{3/2}$ -Abhängigkeit, so dass eine Auftragung mit  $n = 2/3$  eine Ermittlung der Bandkante durch lineare Extrapolation ermöglicht. Abb. 8.11 verdeutlicht am Beispiel einer mit 1,9 sccm  $\text{O}_2$  hergestellten Schicht, dass unter Vernachlässigung der Reflexion ein hinreichend geringer Fehler in der Größenordnung von 10 meV entsteht. Im Folgenden wird daher keine Korrektur mit den Reflexionsdaten durchgeführt.

Die so ermittelten Werte für die Bandkante sind in Abb. 8.12 gegen den Sauerstoff-Fluss während der Deposition dargestellt. Bis etwa 2,1 sccm tritt in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten über  $\text{Cu}_2\text{O}$  eine direkte, verbotene Bandkante von etwa 2,1 eV auf. Für höhere Flüsse wird ein Übergangsbereich durchlaufen, in dem aufgrund starker Bandausläufer keine eindeutige Bestimmung der Absorptionskante getroffen wer-

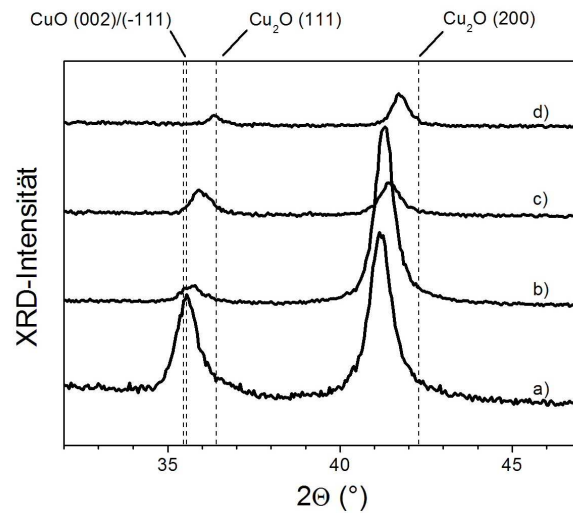


**Abbildung 8.11:** Bandkantenbestimmung einer  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht mit und ohne Berücksichtigung der Reflexion.



**Abbildung 8.12:** Lage der Absorptionskante für Schichten, die bei unterschiedlichen Sauerstoffflüssen hergestellt wurden.





**Abbildung 8.13:** XRD-Spektren von Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden: a) Raumtemperatur, b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C.

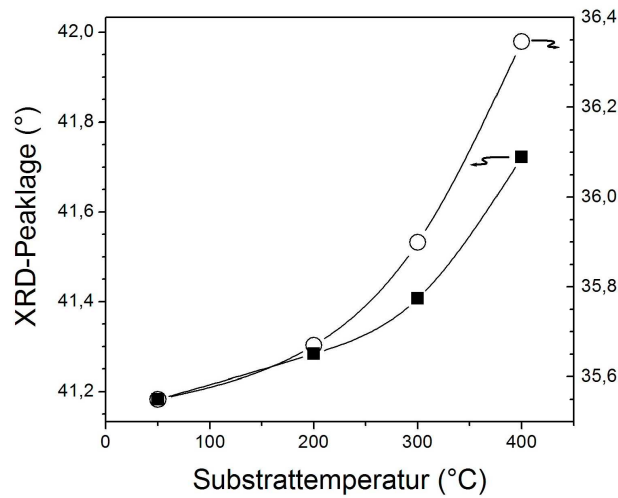
den kann. Erst ab Flüssen von 3 sccm lässt sich eine indirekte Bandkante bei ungefähr 1,2 eV ermitteln, was im Rahmen der publizierten Werte für CuO liegt.

### 8.2.2 $\text{Cu}_x\text{O}$ -Schichten abgeschieden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen

Für einen festen Wert des Sauerstoff-Flusses von 2 sccm wurden zusätzliche Kupferoxid-schichten bei Substrattemperaturen von 200, 300 und 400°C abgeschieden.

#### Strukturelle Schichteigenschaften

XRD-Spektren zeigen zweiphasiges Wachstum (Abb. 8.13), wie es schon zuvor unter dem gewählten Sauerstoff-Fluss beobachtet wurde (vgl. Abb. 5.2). Beide Röntgenreflexe wandern in Richtung höherer Beugungswinkel, wenn die Herstellungstemperatur erhöht wird. Der Peak bei 41,2° nähert sich der für  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(200) gegebenen Position für unver-

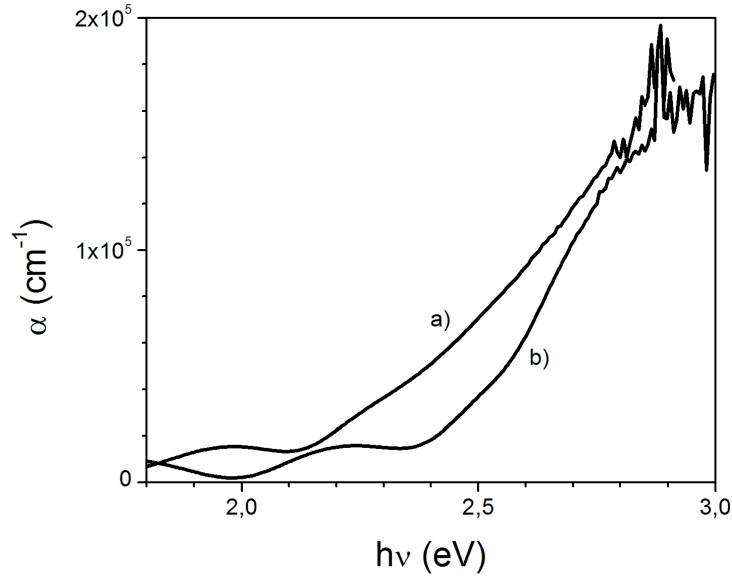


**Abbildung 8.14:** Lage der XRD-Reflexe der beiden beobachteten Phasen für unterschiedliche Substrattemperaturen.

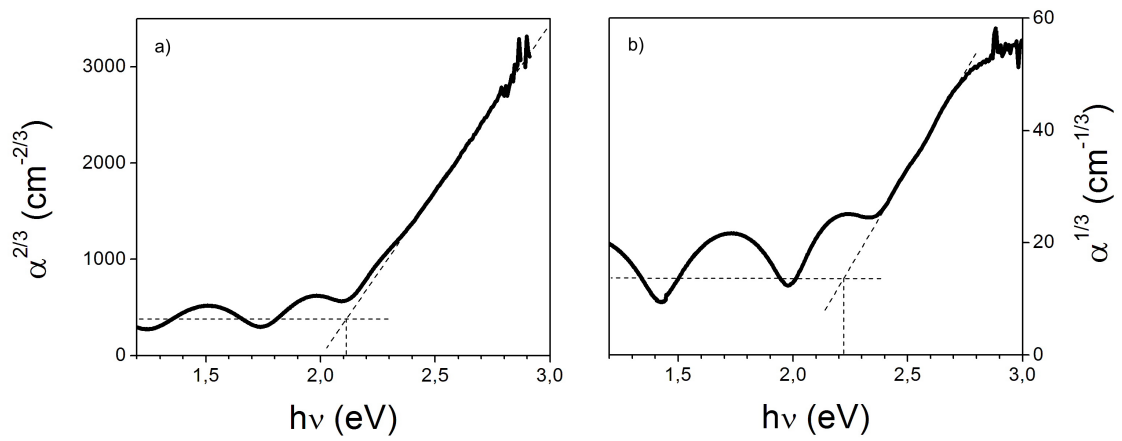
spannte Volumenkristalle. Der Peak bei  $35,6^\circ$  weist eine vergleichbare Verschiebung in Richtung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(111) Position auf, wie Abb. 8.14 verdeutlicht. Damit liegt es nahe, letzteren Reflex als verspannte  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(111)-Phase zu deuten.

### Optische Schichteigenschaften

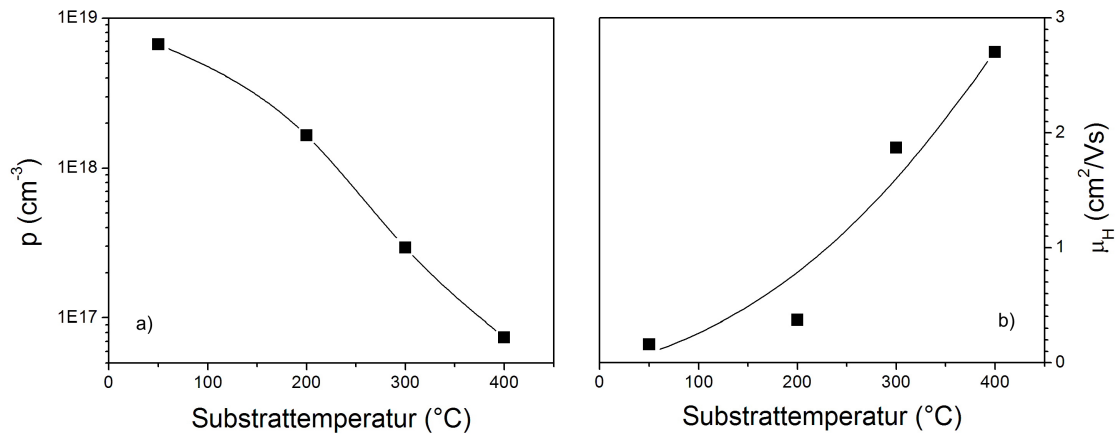
Abb. 8.15 zeigt den aus Messungen der optischen Transmission ermittelten Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit der eingestrahnten Photonenenergie. Während der Absorptiongrad oberhalb der Bandkante keine wesentlichen Änderungen aufweist, ist deutlich eine unterschiedliche Kurvenform im Bereich der Absorptionskante je nach Substrattemperatur während der Herstellung erkennbar. Schichten, die bei Raumtemperatur abgeschieden wurden, weisen wie zuvor eine Proportionalität zu  $(h\nu)^{3/2}$  auf (Abb. 8.16a). Unter höheren Herstellungstemperaturen ändert sich der Kurvenverlauf hin zu einer  $(h\nu)^3$ -Abhängigkeit (Abb. 8.16b). Dies entspricht der Form eines verbotenen, *indirekten* Übergangs. Die Position der Bandkante weist eine Verschiebung um etwa 0,1 eV zu höheren Energien auf.



**Abbildung 8.15:** Absorptionskoeffizient von Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden – (a) Raumtemperatur, (b) 400°C.



**Abbildung 8.16:** Bandkantenbestimmung für eine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht abgeschieden bei a) Raumtemperatur, b) 400°C.



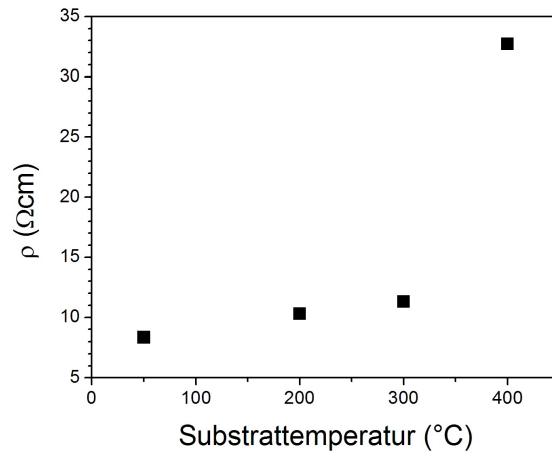
**Abbildung 8.17:** a) Ladungsträgerkonzentration und b) Hall-Beweglichkeit für unterschiedliche Substrattemperaturen.

### Elektrische Schichteigenschaften

Hall-Effekt Messungen weisen p-Leitung nach mit einer hohen Löcherkonzentration von fast  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die Ladungsträgerkonzentration sinkt über mehrere Größenordnungen mit steigender Substrattemperatur (Abb. 8.17a). Da aufgrund der höheren Temperaturen während des Schichtwachstums die Bildung von Defekten erschwert und das Ausheilen begünstigt wird, läßt sich die sinkende Löcherkonzentration über die Abnahme von Kupferleerstellen verstehen, die Akzeptorniveaus in  $\text{Cu}_2\text{O}$  bilden und als Ursache für die p-Leitung des Materials gelten. Auch der Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit (Abb. 8.17b) von 0,5 auf  $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ist durch geringere Defektdichten und dadurch geringerer Streuwahrscheinlichkeit zu erklären. Der spezifische Widerstand von etwa  $10 \Omega\text{cm}$  ist gering verglichen mit bisher publizierten Werten für  $\text{Cu}_2\text{O}$  (siehe Abschnitt 7.2), jedoch tritt ein leichter Anstieg mit der Wachstumstemperatur auf (Abb. 8.18).

### 8.2.3 Zwischenfazit

- Die Synthese von  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist in dem verwendeten Sputterdepositionsaufbau bei Abtragung eines Kupfertargets reaktiv unter Sauerstoffzugabe möglich. Die Zusammenfassung



**Abbildung 8.18:** Spezifischer elektrischer Widerstand für unterschiedliche Substrattemperaturen.

mensetzung der Schichten und ihre optischen Eigenschaften sind dabei über einen größeren Flussbereich ( $\Delta f \approx 0,6$  sccm) konstant, so dass günstige Bedingungen für eine reproduzierbare Schichtsynthese bestehen.

- Die polykristallinen Schichten weisen innerhalb des Bereichs konstanter Zusammensetzung zwei unterschiedlich  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phasen auf, die in (200)- und in (111)-Richtung orientiert sind.
- Die Proben zeigen p-Leitung mit hohen Ladungsträgerdichten bis etwa  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Über die Substrattemperatur während der Deposition können Löcherdichte und -beweglichkeit über mehrere Größenordnungen angepasst werden.

## 9 Synthese von $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$

### 9.1 Schichtdeposition

Um den Einfluss von Schwefel auf  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten zu untersuchen, wurden in drei Probenreihen die  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{O}_2$ -Reaktivgasflüsse variiert. In Probenreihe A wurden zunächst verschiedene Flüsse von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas dem Sputterprozess zugeführt, während der Sauerstoff-Fluss auf konstantem Wert gehalten wurde. In Probenreihe B wurde der  $\text{O}_2$ -Fluss bei konstantem Schwefelwasserstoffangebot variiert. In Reihe C wurden beide Flüsse angepasst.

Die eingestellte Sputterleistung betrug 200 W, wovon zwischen 15 und 18 W auf den reflektierten Anteil entfallen. Die Bias-Spannung zwischen Plasma und Targetkathode lag damit bei 2,5 bis 2,6 kV. Ein konstanter Fluss von 5 sccm Argon wurde zusätzlich zu den Reaktivgasen dem Prozess zugeführt, um den notwendigen Gasdruck für ein stabiles Plasma zu gewährleisten. Die Glassubstrate wurden für die Schichtabscheidung auf  $350^\circ\text{C}$  geheizt. Für die Depositionsdauer war eine Erhöhung auf 25 min sinnvoll, um den bei zu dünnen Schichten beobachteten Einfluss des Substrats auf die EDX-Messergebnisse zu vermeiden.

### 9.2 Resultate

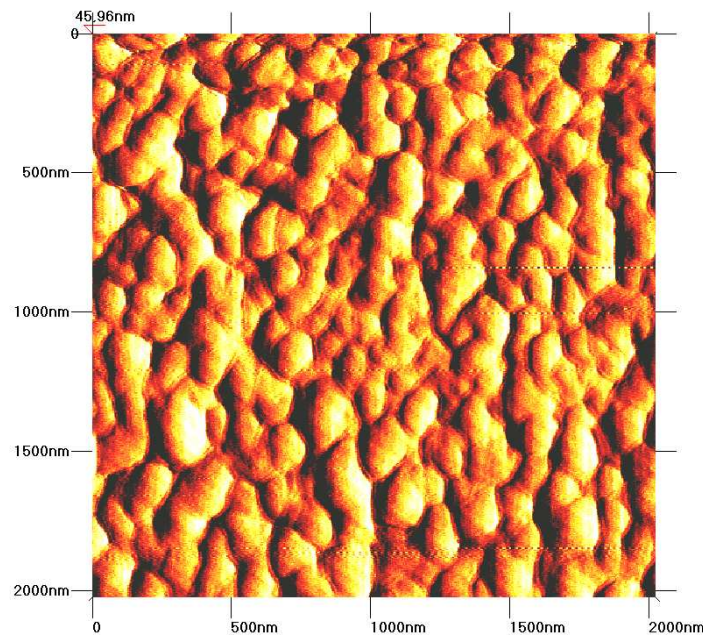
#### 9.2.1 Probenreihe A

Der Schwefelwasserstoff-Fluss wurde in Probenreihe A schrittweise von 0 bis 4,7 sccm erhöht, während der Sauerstoff-Fluss auf einem konstanten Wert von 1,9 sccm gehalten wurde, da für diesen  $\text{O}_2$ -Fluss zuvor  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Wachstum festgestellt wurde.

Abb. 9.1 zeigt das rasterelektronenmikroskopische Bild einer Bruchkante mit deutlich



**Abbildung 9.1:** Rasterelektronenaufnahme an der Bruchkante einer  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -Schicht.



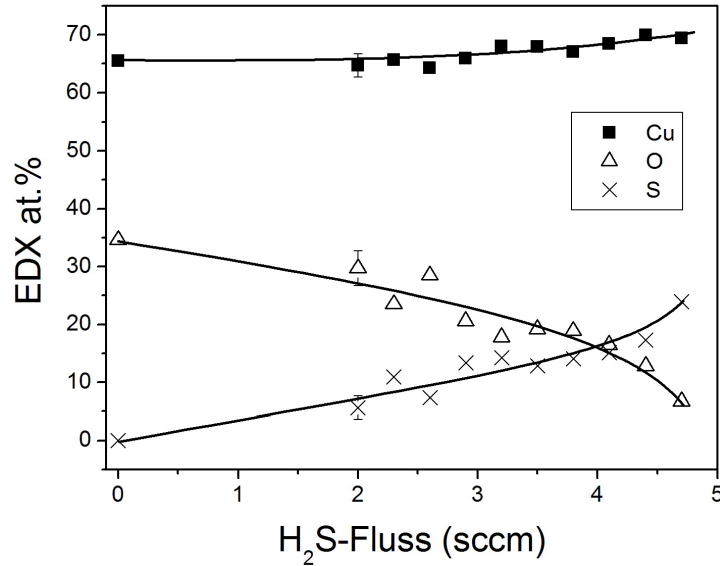
**Abbildung 9.2:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -Oberfläche.

zu erkennendem Substrat-Schicht-Übergang. Die Schichtdicke dieser leicht schwefelhaltigen Probe aus Reihe A beträgt etwa 550 nm. Die Variation der Schichtdicke mit den Reaktivgasflüssen ist gering ( $< 5\%$ ). Rasterkraftmikroskopie weist für eine leicht schwefelhaltige Schicht ein polykristallines Wachstum mit Körnern der Größenordnung 100 nm auf (Abb. 9.2).

### Zusammensetzung (EDX)

Die atomare Zusammensetzung wurde mit EDX untersucht (Abb. 9.3). Die Messungen lassen zwei Aspekte erkennen: Erstens steigt der relative Kupferanteil in den Proben mit dem eingestellten  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss leicht an. Zweitens wird Sauerstoff nach und nach durch Schwefel ersetzt. Der absolute Messfehler wurde zu 2 at.% für das Cu- und S-Signal angenommen. Für das O-Signal wurde ein höherer Wert von 3 at.% angesetzt, da der Nachweis von Elementen geringer Ordnungszahl in der EDX-Analyse zusätzlich





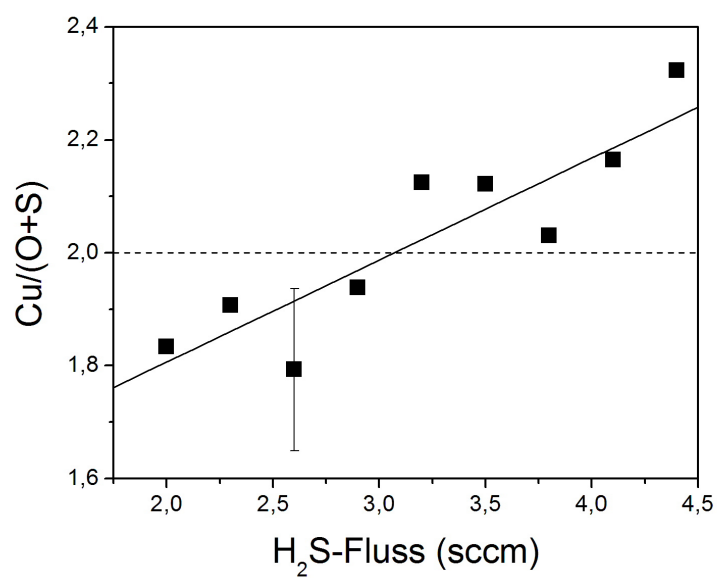
**Abbildung 9.3:** EDX-Analyse an  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -Schichten der Probenreihe A.

erschwert ist.

Ein Anstieg des Kupferanteils (Kationen) bei Erhöhung des Angebots an Schwefelwasserstoff (Anionen) scheint zunächst widersprüchlich. Das Verhalten muss naturgemäß entweder aus Prozessen am Target (a), im Plasma (b) oder an der deponierten Schicht (c) resultieren.

Eine mögliche Erklärung findet sich für den Fall (b), wenn Reaktionen der Sputtergase untereinander berücksichtigt werden, bei denen stabilere Produkte z.B. Schwefeloxide entstehen, die im plasmagestützten Depositionsprozess nicht mehr als Reaktionspartner zur Verfügung stehen und so den relativen Anteil an Anionen senken. Durch die Bindung von Sauerstoff in der Gasphase würde auch die Oxidation der Targetoberfläche (Fall (a)) vermindert, was zu einer erhöhten Sputterraten von Kupfer führt.

Der Blick auf das Kupfer/Anionen-Verhältnisses in Abb. 9.4 zeigt, dass sowohl kupferarme als auch kupferreiche Schichtkompositionen je nach eingestelltem Fluss auftreten. Zu beachten ist an dieser Stelle, dass die EDX-Daten nur Information über die relati-



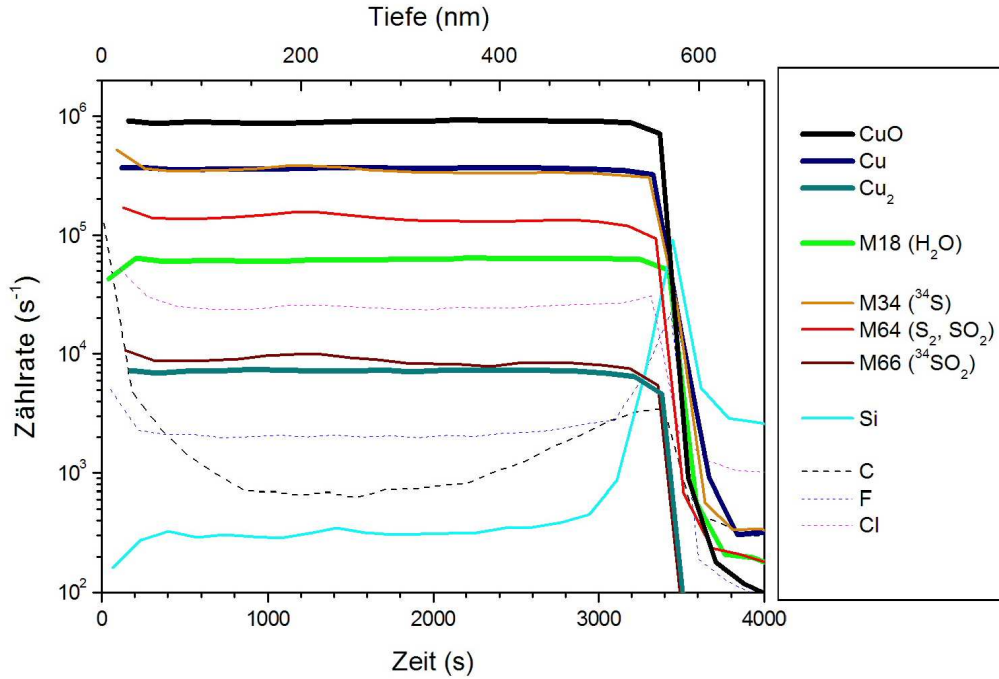
**Abbildung 9.4:** Kupfer-zu-Anionen-Verhältnis unter Änderung des Reaktivgasflusses in Probenreihe A.

ven atomaren Bestandteile der *Summe* aller im Detektionsvolumen vorhandenen Phasen wiedergeben. In welcher Form stöchiometrische Abweichungen in den Schichten (Fall (c)) letztendlich vorliegen, ob als elementare Segregationen, Gitterfehlstellen oder oxidische bzw. sulfidische Nebenphasen kann allein aus den EDX-Messungen nicht abgeleitet werden. Die inhärente Ungenauigkeit dieser Messmethode lässt eine genaue Analyse der Phasenreinheit selbst unter Annahme eines absoluten Mindestfehlers von 1 at.% nicht zu, wie der exemplarische Fehlerbalken in Abb. 9.4 deutlich macht. Wie im späteren Abschnitt 9.2.1 beschrieben gibt die Röntgenbeugungsanalyse an Schichten der Reihe A keinen Hinweis auf das Vorhandensein kristalliner Fremdphasen.

### Tiefenverteilung (SIMS)

Von einer Probe mit geringem Schwefelgehalt (5,6 at.%,  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss 2 sccm) wurde ein SIMS-Tiefenprofil aufgenommen. Dazu wurden  $\text{Cs}^+$ -Primärionen mit einer Beschleunigungsspannung von 11 kV und einer Stromstärke von 30 nA zur Materialabtragung eines quadratischen Bereichs von 500  $\mu\text{m}$  Kantenlänge verwendet. Gleichzeitig erfolgte die massenspektrometrische Analyse der negativen Sekundärionen. Das Profil zeigt ein homogenes Schichtwachstum mit scharfem Übergang zum Substrat (Abb. 9.5). Eine Phasensegregation an der Schichtoberfläche oder dem Übergang zum Substrat tritt in nachweisbarer Größenordnung nicht auf. Falls Fremdphasen in relevanter Menge vorhanden sind, so sind sie homogen über das Schichtprofil verteilt. Bis in ca. 40 nm Tiefe tritt der für SIMS-Messungen typische Oberflächeneffekt auf, der auf eine unterschiedliche Sputterwahrscheinlichkeit von Oberflächen und Volumenmaterial zurückzuführen ist (Matrixeffekt).

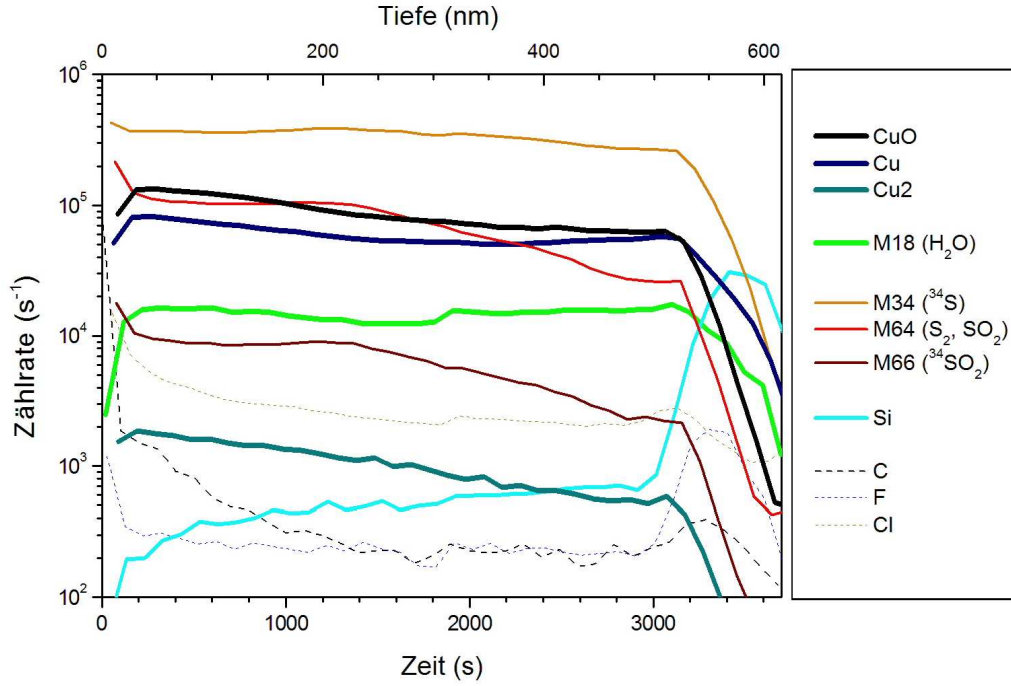
Die Signale der Massenzahlen 16 (O) und 32 (S,  $\text{O}_2$ ) befinden sich im Sättigungsbereich des Detektors und sind in der Abbildung nicht dargestellt. Über die Massenzahl 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) kann jedoch der Verlauf des Sauerstoffgehalts verfolgt werden. Für die Signale der Massenzahlen 34, 64 und 66 tritt bei 200 nm Tiefe eine leichte Erhöhung der Zählrate auf. Mit  $^{34}\text{S}$ ,  $\text{S}_2$  bzw.  $\text{SO}_2$  und  $^{34}\text{SO}_2$  lassen sich diese Signale dem Schwefel zuordnen. Damit läßt sich auf einen geringen Anteil einer schwefelhaltigen Phase zwischen 100 und 300 nm Tiefe schließen.



**Abbildung 9.5:** SIMS-Tiefenprofil einer schwefelarmen  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -Schicht.

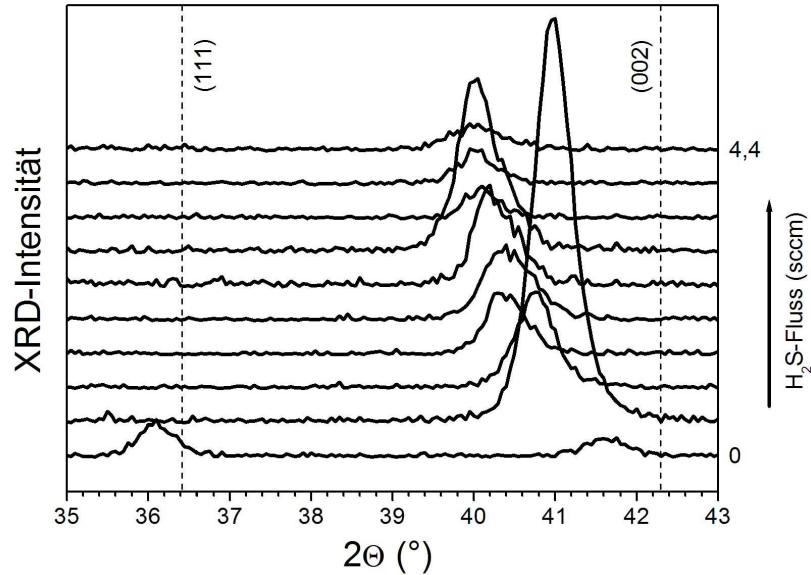
Massenspektren anhand negativer Sekundärionen lassen keine wesentlichen Verunreinigungen erkennen. Der Nachweis von Kohlenstoff, Chlor und Fluor darf nicht überbewertet werden, da diese Elemente unter Cäsium-Beschuss hohe Sensitivitätsfaktoren aufweisen.

Abb. 9.6 zeigt das SIMS-Tiefenprofil einer schwefelreichen Probe (12,8 at.%,  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss 3,5 sccm). Eine homogene Tiefenverteilung tritt hier für keine der gemessenen Massen auf. Die Kupfersignale ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{CuO}$ ) steigen zur Oberfläche hin an, wobei sich der Anstieg ab etwa 240 nm Tiefe verstärkt. Masse 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) verläuft bis in 300 nm Tiefe konstant, knickt dort geringfügig ein und steigt wieder leicht bis zur Oberfläche an.



**Abbildung 9.6:** SIMS-Tiefenprofil einer schwefelreichen  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -Schicht.

Die schwefelhaltigen Massen 64 ( $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) und 66 ( $^{33}\text{S}_2$ ) weisen vom Substrat bis zu 240 nm Tiefe einen starken Anstieg auf und verlaufen von dort bis zur Schichtoberfläche konstant. Masse 34 ( $^{34}\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zeigt sowohl den Knick des Sauerstoffsignals als auch in schwächerer Ausprägung das Profil der Schwefelsignale. Als Fazit lässt sich erkennen, dass die oberflächennahe Schichthälfte schwefel- und kupferreicher im Vergleich zur substratnahen Hälfte ist. Für Schichten mit einem Schwefelgehalt über 10 at.% zeigen sich also Indizien für ein mehrphasiges Wachstum.



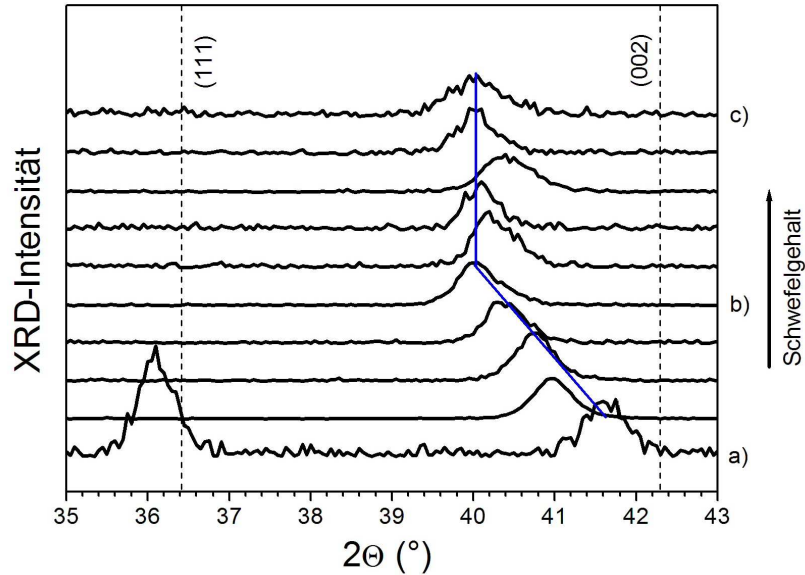
**Abbildung 9.7:** XRD-Spektren mit steigendem  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss (Probenreihe A).

### Kristallstruktur (XRD)

Die Analyse der Kristallstruktur erfolgte durch Röntgendiffraktometrie in  $\theta$ - $2\theta$ -Konfiguration mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung.

Das bereits zuvor beobachtete zweiphasige Wachstum schwefelfreier  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten in (111)- und (200)-Orientierung schlägt schon bei geringem  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss in ein einphasiges Wachstum in (200)-Richtung mit deutlich stärkerer kristalliner Ausprägung um (Abb. 9.7). Die Polykristallite der kubischen  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -Struktur sind in (100)-Richtung orientiert und wie schon im Fall schwefelfreier Schichten deutlich tensil verspannt. Kristalline Nebenphasen werden nicht beobachtet. Mit weiterem Schwefelangebot verschiebt der (200)-Diffraktionspeak zu kleineren Beugungswinkeln entsprechend einem Anstieg der Netzebenenabstände. Ab einem Fluss von 3,8 sccm erfolgt keine weitere Verschiebung und eine deutliche Intensitätsminderung tritt ein bis die Schichten bei hohen Flüssen nahezu amorph sind.

In Abb. 9.8 sind die XRD-Spektren in der Intensität des (200)-Reflexes normiert und

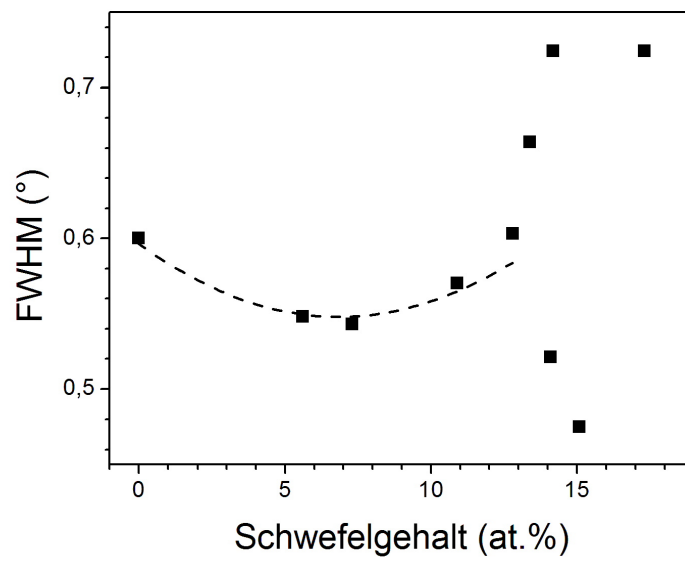


**Abbildung 9.8:** XRD-Spektren (normiert) mit steigendem Schwefelgehalt (Probenreihe A). Schwefelgehalt a) 0 at.%, b) 12,8 at.%, c) 17,3 at.%.

nach aufsteigendem Schwefelgehalt dargestellt. Deutlich ist die monoton ansteigende Gitterverspannung zwischen 0 und 12,8 at.% Schwefelgehalt zu erkennen. Darüber hinaus findet keine weitere Verspannung statt.

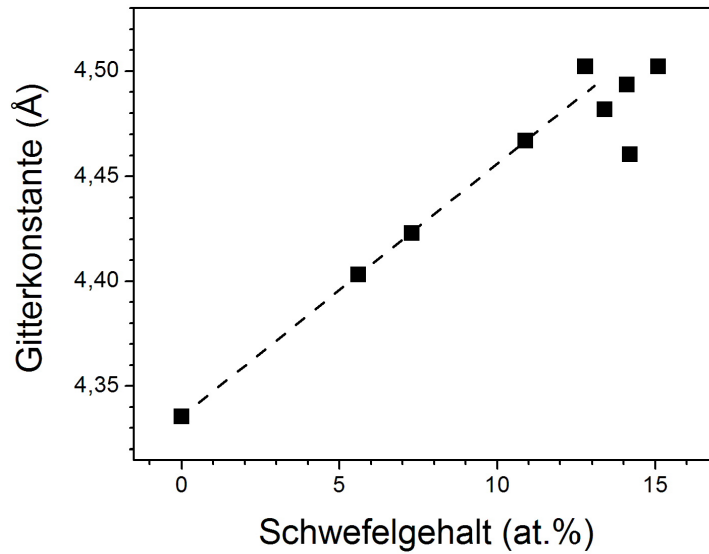
Die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe bleibt bis zu dem Sättigungsgehalt von etwa 12 at.% relativ konstant und zeigt darüber hinaus stärkere Schwankungen (Abb. 9.9).

Abb. 9.10 zeigt die Veränderung der aus den XRD-Spektren ermittelten Gitterkonstante mit steigendem Schwefelgehalt der  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -Schichten. Das lineare Verhalten zwischen 0 und etwa 12 at.% entspricht der durch das Vegard-Gesetz beschriebenen Änderung des Gitterparameters für Verbindungen der Form  $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ , in denen das Anion B durch ein isovalentes Element C substituiert wird. Gemeinsam mit den Ergebnissen der EDX-Analyse liegt damit für den Kompositionsbereich bis etwa 12 at.% Schwefelanteil ein deutlicher Hinweis auf die Synthese von  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  vor. Der stöchiometrische Anteil  $x$



**Abbildung 9.9:** Halbwertsbreite der Diffraktionspeaks mit steigendem Schwefelgehalt (Reihe A).





**Abbildung 9.10:** Änderung des Gitterparameters mit steigendem Schwefelgehalt in Probenreihe A.

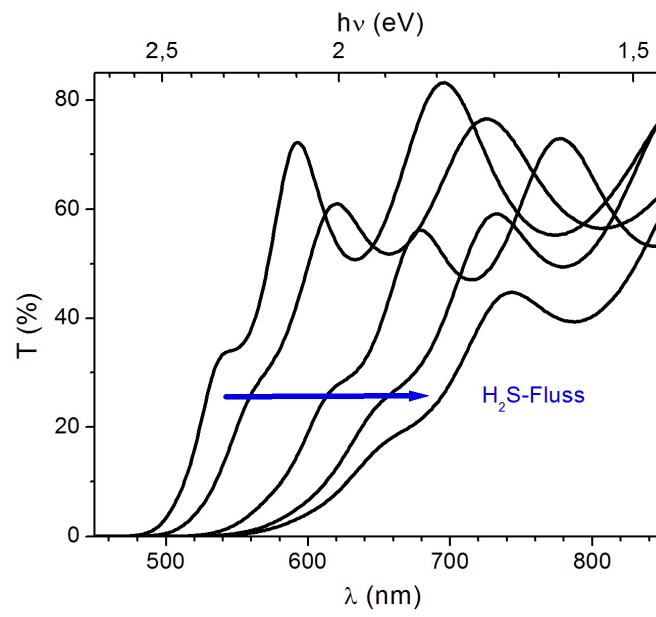
ergibt sich aus dem gemessenen Schwefelgehalt  $c(\text{S})$  für eine als phasenrein angenommene Schicht ( $\text{Cu}/(\text{O}+\text{S}) = 2$ ) über  $x = 3 \cdot c(\text{S})/100$ . Somit scheint eine Synthese bis etwa zur Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{O}_{0,64}\text{S}_{0,36}$  möglich.

Die Änderung des Kupferanteils in den Schichten wird als Ursache für die auftretenden Verspannungen ausgeschlossen, da der Netzebenenabstand und das Cu/Anionen-Verhältnis keinerlei Korrelation aufweisen.

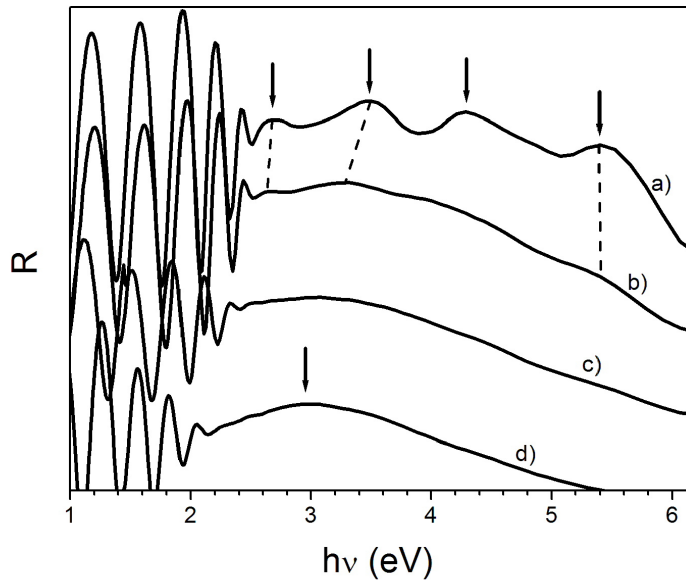
### Optische Schichteigenschaften

Die in Abb. 9.11 dargestellten optischen Transmissionspektren der Probenreihe A lassen eine Rotverschiebung mit zunehmendem Schwefelwasserstoff-Fluss erkennen. Die Transmission im Infraroten liegt wie für schwefelfreie Schichten bei etwa 70 %.

Messungen der Reflexion zeigen vier charakteristische Maxima im untersuchten Energiebereich oberhalb der fundamentalen Absorptionskante (Abb. 9.12), die in der schwe-



**Abbildung 9.11:** Optische Transmission an  $\text{Cu}_x\text{OS}$ -Schichten.



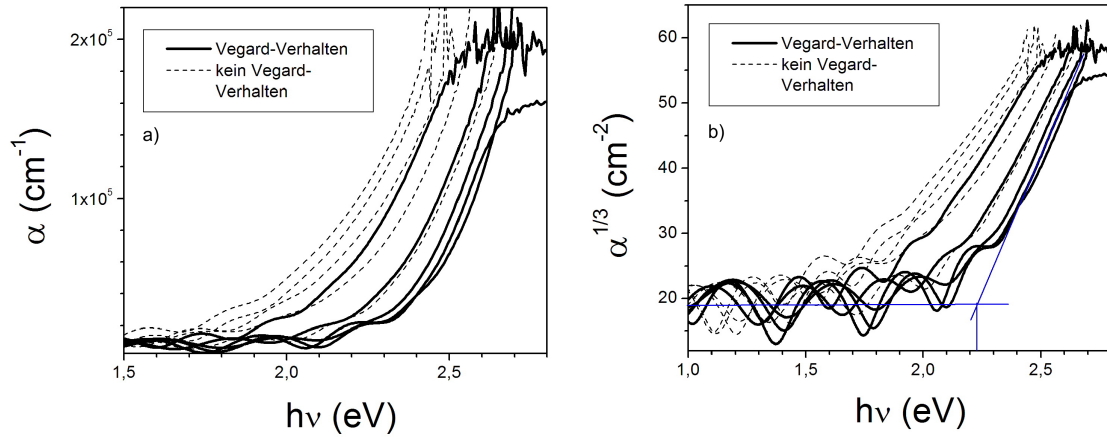
**Abbildung 9.12:** Optische Reflexion an  $\text{Cu}_x\text{OS}$ -Schichten der Probenreihe A – Schwefelgehalt (at.%): a) 0, b) 5,6, c) 10,9, d) 17,3.

felfreien Schicht (a) deutlich ausgeprägt sind, aber mit steigendem Schwefelgehalt rasch an Intensität verlieren. Eine energetische Verschiebung einiger dieser Peaks lässt sich andeutungsweise erkennen. In Schichten mit hohem Schwefelanteil (d) bildet sich ein einzelnes Reflexionsmaximum aus.

Strukturen in diesem Bereich der Reflexionsspektren können auf Interbandübergänge zwischen kritischen Punkten in Leitungs- und Valenzband zurückgeführt werden. Nähere Untersuchungen können hilfreich sein, den Einfluss von substitutionellem Schwefel auf die Bandstruktur zu analysieren.

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  wird aus den Transmissionsspektren gemäß dem Zusammenhang

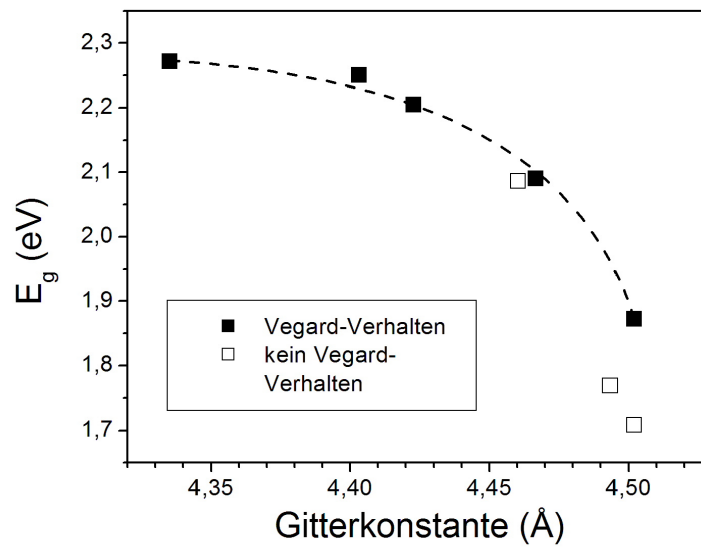
$$T = \exp(-\alpha d) \quad (9.1)$$



**Abbildung 9.13:** a) Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Energie, b) Bestimmung der Bandlücke.

unter Vernachlässigung der Reflexion ermittelt (Abb. 9.13a). Der dabei entstehende Fehler liegt in einer hinreichend geringen Größenordnung von  $0,01$  eV. Die nachfolgende Bestimmung der Bandkante erfolgt wie zuvor durch Extrapolation des linearen Anteils einer Auftragung von  $\alpha^n$  gegen  $h\nu$ . Für Schichten mit nicht zu hohem Schwefelgehalt lässt sich die Absorptionskante unter der Annahme eines indirekten, verbotenen optischen Übergangs mit  $n = 1/3$  bestimmen (Abb. 9.13b). Die Kante verschiebt mit steigendem Schwefelgehalt der Schichten von  $2,27$  bis etwa  $1,6$  eV.

Da Vegards Gesetz für nicht zu hohen Schwefelgehalt erfüllt ist, wurde der für alle kristallinen Schichten aus den XRD-Messungen resultierende Gitterparameter als Indikator für den tatsächlichen substitutionellen Schwefelanteil gewählt anstelle des mit EDX bestimmten Schwefelgehalts der Schichten. Die Rotverschiebung der Absorptionskante zeigt eine deutliche Korrelation mit der Gitterverspannung (Abb. 9.14).



**Abbildung 9.14:** Änderung der Bandkante in Probenreihe A mit dem Gitterparameter.

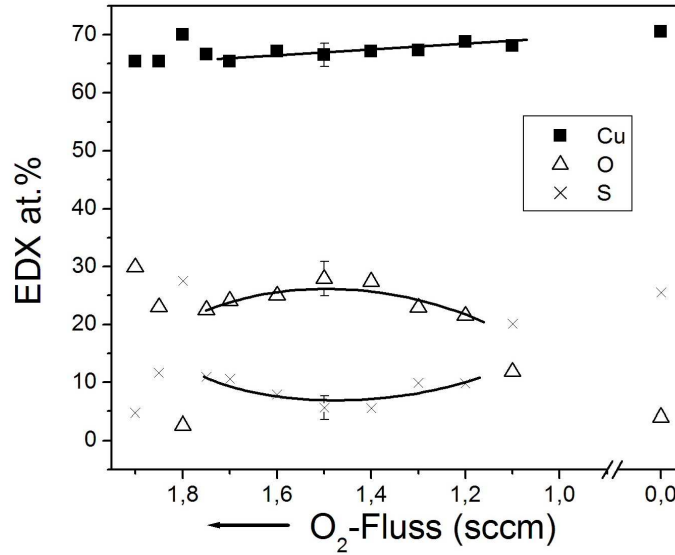


Abbildung 9.15: EDX-Analyse an  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -Schichten der Probenreihe B.

### 9.2.2 Probenreihe B

Für Probenreihe B wurde bei einem konstantem  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss von 2,0 sccm der Sauerstoff-Fluss schrittweise von 1,9 auf 1,1 sccm verringert. Anschließend wurde eine Schicht ohne Sauerstoff-Zugabe abgeschieden. Im Bereich zwischen 0 und etwa 1 sccm ließ das nicht-lineare Verhalten des  $\text{O}_2$ -Gasflussreglers keine verlässliche Schichtsynthese zu.

Die EDX-Ergebnisse in Abb. 9.15 zeigen ein Ansteigen des relativen Cu-Gehalts, während der  $\text{O}_2$ -Gasfluss schrittweise verringert wird. Es ist naheliegend anzunehmen, dass der Anteil an Sauerstoff im Sputterprozess direkten Einfluss auf die Abtragsrate des Kupfertargets zeigt. Dabei handelt es sich um einen für reaktives Sputtern bekannten Vorgang, bei dem die Oxidation des Targets in Konkurrenz zur dessen Zerstäubung tritt. Im Rückschluss auf Probenreihe A untermauert dies die Vermutung, dass dort Gasphasenreaktionen zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{O}_2$  stattfinden, die Sauerstoff binden, so dass bei steigendem Schwefelwasserstoffangebot die Targetoxidation vermindert und damit

die Abtragsrate erhöht wird. Anstelle von einer Reaktion im Plasmavolumen ist auch eine direkte reduzierende Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  an der Targetoberfläche vorstellbar.

Im Gegensatz zu Probenreihe A ändert sich der relative Anteil von Sauerstoff und Schwefel in den Schichten nicht monoton mit dem Reaktivgasfluss, obwohl auch hier ein gegenläufiges Verhalten der beiden Anteile zu beobachten ist. Insbesondere die starke Abweichung bei 1,8 sccm deutet auf Reaktionen der verwendeten Gase untereinander hin. Durch die Bildung von  $\text{SO}_x$  können  $x$  Anteile Sauerstoff je Anteil Schwefel gebunden werden, womit ein erhöhter Schwefelgehalt in der Schicht zu erklären wäre.

Zu beachten ist auch der nicht verschwindende Sauerstoffgehalt bei 0 sccm  $\text{O}_2$ , der eindeutig die Bedeckung des Targets mit einer Oxidschicht demonstriert.

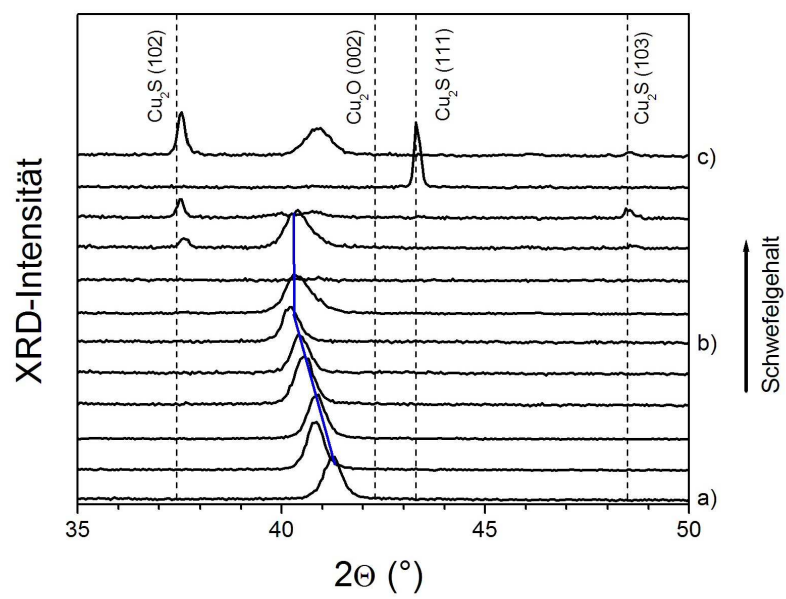
Die Prozessvariante in Probenreihe B, wonach bei konstantem  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss das Sauerstoffangebot variiert wird, erscheint anhand dieser Ergebnisse ungeeignet für eine kontrollierte Synthese von  $\text{Cu}_2\text{OS}$ .

### Kristallstruktur (XRD)

Probenreihe B weist ebenfalls mit dem Schwefelanteil verschobene  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(200)-Reflexe auf (Abb. 9.16). Man erkennt, dass in Schichten mit mehr als 10 at.% Schwefel die Verspannung relaxiert indem sich zusätzliche  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Phasen bilden. Abb. 9.17 verdeutlicht das Vegard-Verhalten von Schichten, die diesen Schwefelgehalt nicht überschreiten. Der Datenpunkt bei 0 at.% Schwefel entstammt der Probenreihe A. Damit liegt der Sättigungsgehalt an substitutionellem Schwefel nahe dem Wert, der zuvor gefunden wurde.

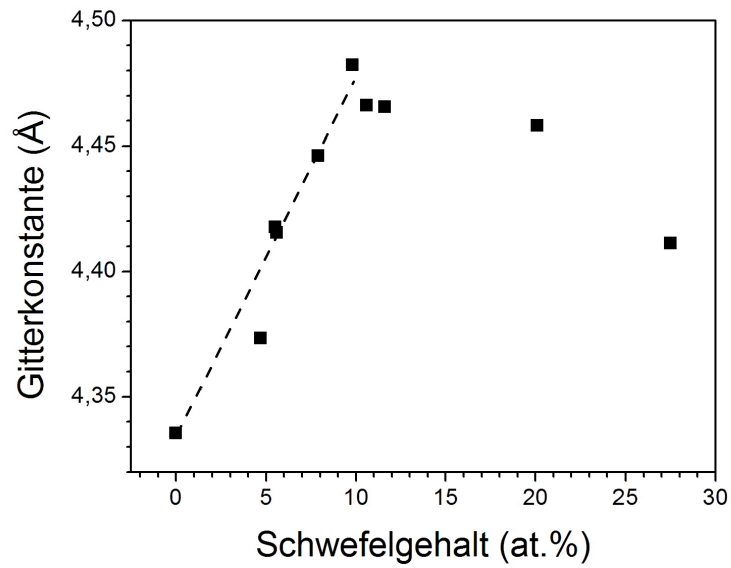
### Optische Eigenschaften

Wie bereits in Probenreihe A wird eine Rotverschiebung der Bandkante beobachtet (Abb. 9.18a und b), die mit steigendem Schwefelgehalt einhergeht. Abb. 9.19 zeigt die Auftragung der Bandkante gegen die Gitterverspannung.

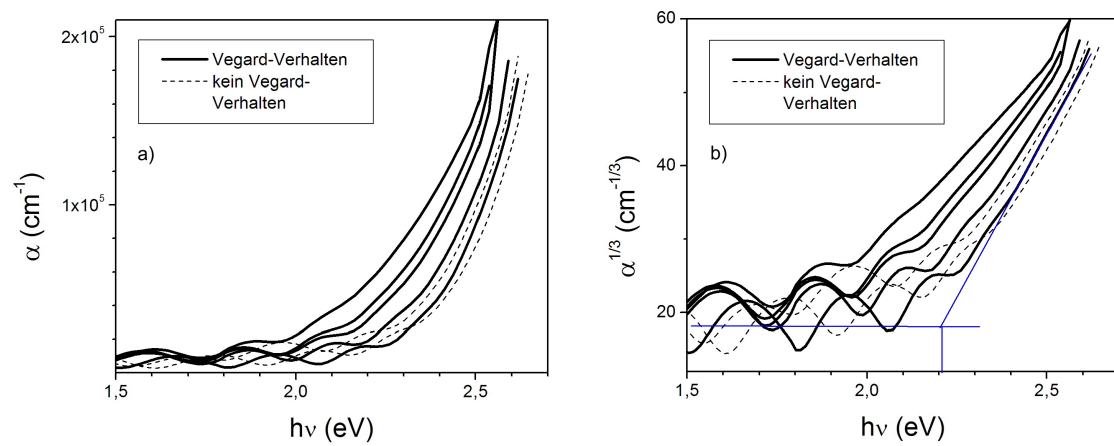


**Abbildung 9.16:** XRD-Spektren der Probenreihe B (Intensität normiert) mit steigendem Schwefelgehalt – a) 4,7 at.%, b) 9,9 at.%, c) 27,5 at.%.

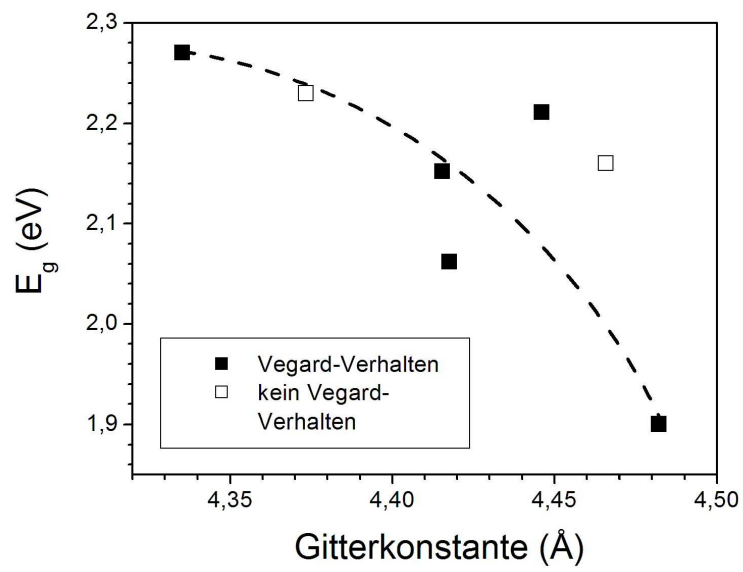




**Abbildung 9.17:** Änderung des Gitterparameters mit steigendem Schwefelgehalt in Probenreihe B.



**Abbildung 9.18:** a) Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Energie, b) Bestimmung der Bandlücke.



**Abbildung 9.19:** Änderung der Bandkante in Probenreihe B mit dem Gitterparameter.

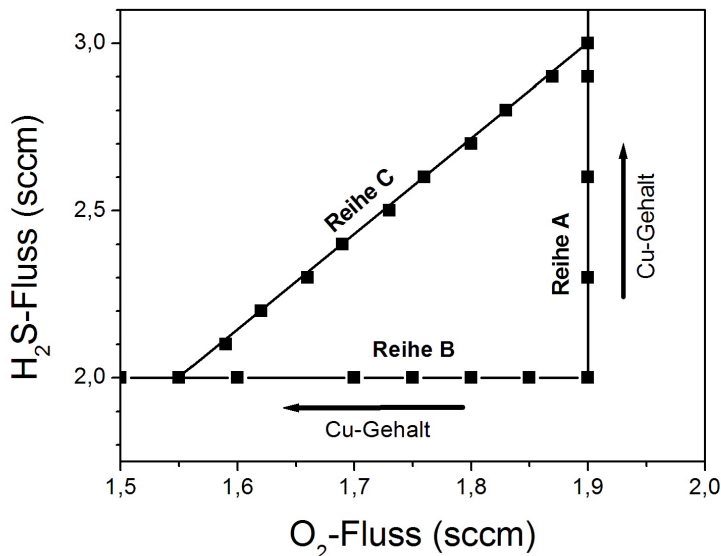
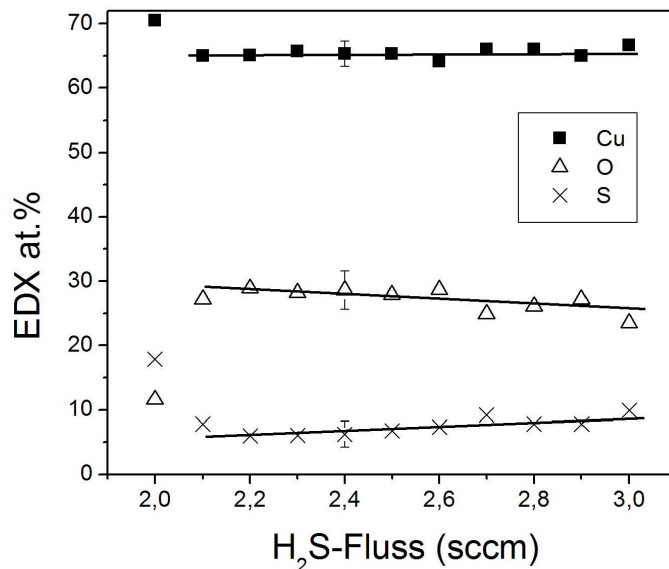


Abbildung 9.20: Reaktivgasflüsse der Reihen A, B und C.

### 9.2.3 Probenreihe C - Variation beider Reaktivgasflüsse

In den bisherigen Untersuchungen wurde ein leichter Anstieg des Kupfergehalts im Verlauf der Probenreihen beobachtet. Um den Einfluss der Schwefelsubstitution isoliert von eventuellen Stöchiometrieabweichungen oder Fremdphasen zu analysieren, wurde versucht, eine weitere Probenreihe herzustellen mit möglichst großer Variationsbreite im Schwefelgehalt und gleichzeitig geringer Schwankung des Cu/Anionen-Verhältnisses.

Abb. 9.20 zeigt die Darstellung der Probenreihen A, B und C im Parameterraum der Gasflüsse. In den Reihen A und B steigt der Kupfergehalt bei Variation des  $\text{H}_2\text{S}$ - bzw.  $\text{O}_2$ -Flusses. In Probenreihe C wurden nun beide Gasflüsse zwischen Punkten im Parameterraum variiert, für die Reihe A und B gleichen Kupfergehalt aufweisen. Auf diese Weise sollte eine konstante Stöchiometrie innerhalb der Probenserie erreicht werden. Da der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gasfluss etwas mehr als doppelt so schnell erhöht wird wie der  $\text{O}_2$ -Fluss, jedoch nur ein Schwefelatom pro Molekül im Gegensatz zu zwei Sauerstoffatomen pro Molekül bereitstellt, bleibt zunächst offen, ob eine hinreichende Variation des Schwefel/Sauerstoff-

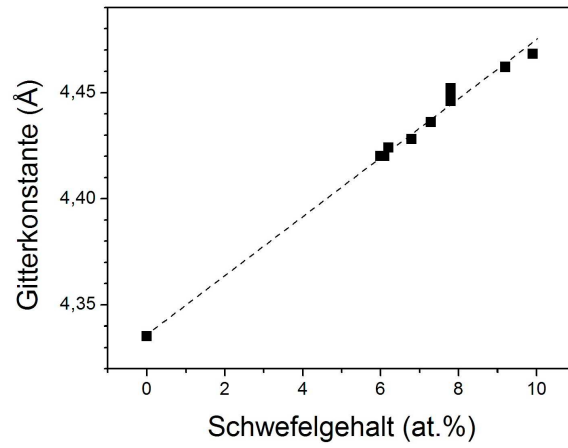


**Abbildung 9.21:** EDX-Analyse der Zusammensetzung an Proben der Reihe C.

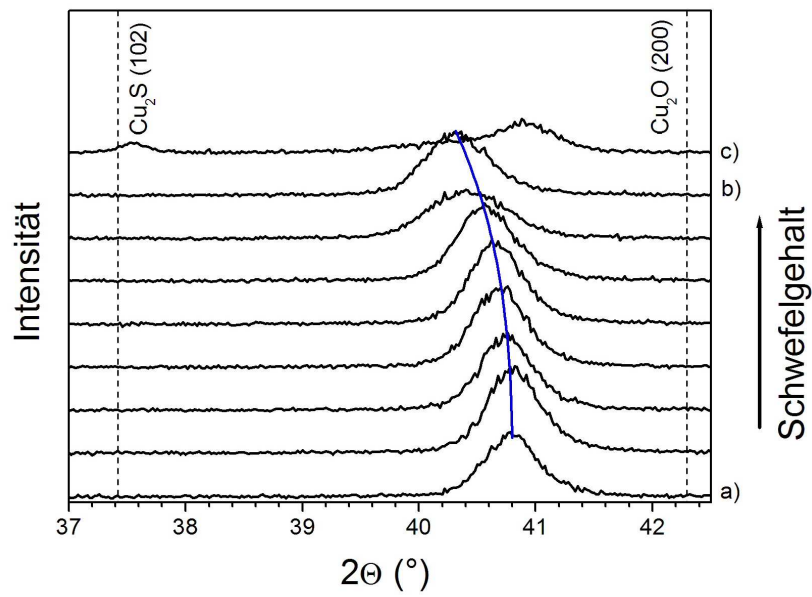
Verhältnisses gewährleistet ist, um unterschiedliche Kompositionen  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  zu erreichen.

In Abb. 9.21 wurden die EDX-Daten über dem Schwefelwasserstoff-Fluss aufgetragen. Eine Auftragung über dem gleichzeitig variierten  $\text{O}_2$ -Fluss hätte den selben Informationsgehalt. Die S- und O-Anteile verhalten sich wie zuvor gegenläufig. Der Schwefelanteil liegt zwischen 6 und 10 at.% und weist somit eine hinreichende Variationsbreite auf. Die Ausnahme einer einzelnen stark schwefelhaltigen Probe verdeutlicht nochmals die Schwierigkeit, unter gleichzeitiger Verwendung zweier Reaktivgase kontrollierte Bedingungen für die Schichtsynthese zu erzeugen.

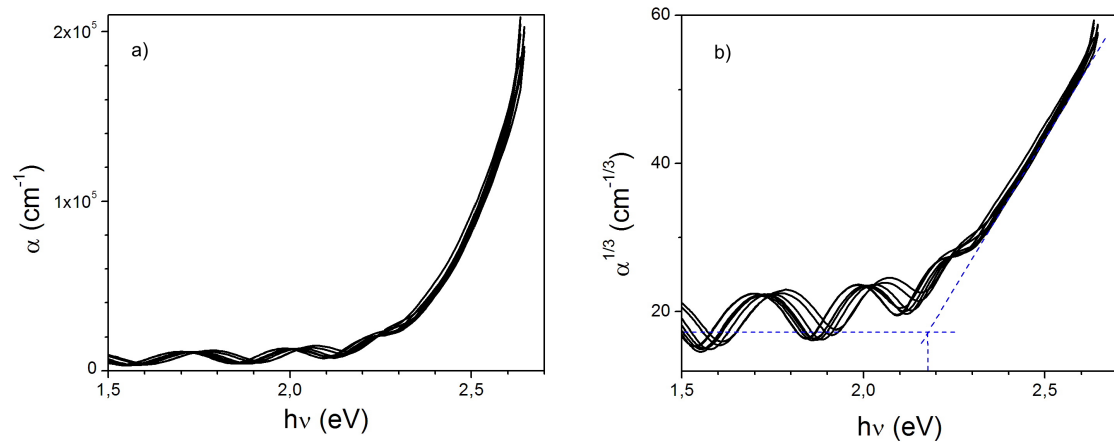
Vegards Gesetz ist für nahezu die gesamte Probenreihe erfüllt (Abb. 9.22). Der Datenpunkt bei 0 at.% Schwefel stammt aus Probenreihe A. Die stark schwefelreiche Probe zeigt wiederum eine Relaxation der induzierten Verspannung, die anhand der Röntgendiffraktometriespektren in Abb. 9.23 auf die Bildung einer  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Phase zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 9.22:** Änderung des Gitterparameters mit dem Schwefelanteil in Probenreihe C.



**Abbildung 9.23:** XRD-Spektren der Proben aus Reihe C.



**Abbildung 9.24:** a) Absorptionskoeffizient, b) Bandkantenbestimmung von Proben der Reihe C.

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Abb. 9.24a zeigt gegenüber den vorherigen Probenreihen trotz erfolgter Schwefelsubstitution nur eine minimale Änderung der Absorptionskante. Diese kann auf einen indirekten, verbotenen optischen Übergang von etwa 2,17 eV zurückgeführt werden (Abb. 9.24b).

#### 9.2.4 Ergebnisse der Probenreihen A, B und C

- Schwefeleinbau scheint bis ca. 11 at.% in  $\text{Cu}_2\text{O}$  möglich. Bis zu diesem Wert wächst der in den XRD-Spektren durch den  $\text{Cu}_2\text{OS}$ -(200)-Reflex repräsentierte Netzebenenabstand linear mit dem Schwefelgehalt der Schichten an. Dieses Verhalten entspricht dem Vegard-Gesetz für die Gitterkonstante in Mischsystemen und deutet auf die Synthese von  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  hin. Die Sättigung wird bei den verwendeten Depositionsvarianten etwa bei einem Wert von  $x = 0,33$  erreicht. Ein höherer Schwefelgehalt existiert in den untersuchten Schichten in Form von  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Fremdphasen.
- Die beste Kontrolle über die Schichtkomposition ermöglicht in der vorliegenden Untersuchung die Abscheidung vom Kupfertarget bei konstantem Sauerstoff-Fluss und variabler Schwefelwasserstoff-Zuführung (Probenreihe A). Im Rahmen der Genauigkeit der Kompositionsbestimmung scheint hier ein mit dem Gasfluss monoton steigender Einbau von Schwefel möglich. Für die Probenreihen B und C treten zum Teil deutliche Abweichungen vom monotonen Verhalten auf. Die Ursache kann in Reaktionen der Reaktivgase untereinander liegen. Unter variablem Sauerstoff-Fluss muss hier auch die Oxidation des Kupfertargets als Störfaktor in der Kompositionskontrolle in Betracht gezogen werden.
- In den Probenreihen A und B tritt eine deutliche Rotverschiebung der Bandkante um 400 bis 500 meV mit steigendem Schwefelgehalt der Schichten auf. Aus dem Fehlen dieser Bandkantenverschiebung in Probenreihe C trotz des scheinbar erfolgreichen Einbaus substitutionellen Schwefels muss geschlossen werden, dass als Ursache für die Bandkantenverschiebung andere Schichteigenschaften in Betracht gezogen werden müssen. Insbesondere stellt sich die Frage nach der stöchiometrischen Konstanz innerhalb der Probenreihen. Aufgrund ihrer inhärenten Ungenauigkeit – insbesondere in der Bestimmung des Sauerstoffgehalts – lassen die EDX-Daten nur Vermutungen über Stöchiometrieabweichungen der Form  $\text{Cu}_{2\pm\delta}\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  zu. So steht etwa ein leichter Anstieg des Kupfersignals im Verlauf der Probenreihen A und B einem nahezu konstanten Cu-Gehalt in Reihe C gegenüber. Hier kann die ergänzende Analyse der Zusammensetzung mit XPS und RBS hilfreich sein. Über einen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Einkristall als Standard können eventuell auch SIMS-Messungen zur

Bestimmung der Zusammensetzung herangezogen werden.



## 10 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit zur Synthese der Mischsysteme  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Te}_x$  und  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  mit Hilfe von reaktiver RF-Sputterdeposition untersucht. Die auf Glas-, Saphir- und GaN-Substrate abgeschiedenen Schichten wurden durch Röntgenbeugung (XRD), optische Transmissions- und Reflektionsmessungen, energiedispersive Röntgenanalyse (EDX), Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS), Hall-Messungen, Röntgenreflektometrie (XRR), Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie analysiert.

Für das  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Te}_x$ -System zeigt sich ausgehend von der Halbleiterlegierung ZnOS über ZnOSe eine Fortsetzung des Trends in der Abnahme des maximal erreichbaren Substitutionsgehalts an isoelektronischen Fremdatomen auf anionischer Seite. Auf der sauerstoffreichen Seite des Mischsystems wird ein Telluranteil von  $x = 0,023$  erreicht. Auf der tellurreichen Seite lässt sich kein substitutioneller Sauerstoffeinbau nachweisen. Im Vergleich dazu konnte in [5] das ZnOS-System im gesamten Kompositionsbereich synthetisiert werden, während der maximale Selenanteil  $x$  in  $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$  etwa 0,1 betrug. Der Sättigungsgehalt von S, Se und Te in ZnO sinkt damit jeweils etwa um den Faktor 10. Die Ursache für die steigende Mischungslücke kann im Elektronegativitäts- und Größenunterschied der substituierten Atome gesehen werden.

Für geringen Tellurgehalt in ZnOTe konnte eine Änderung der optischen Bandkante mit der Komposition beobachtet werden. Im Gegensatz zur Rotverschiebung in ZnOS und ZnOSe tritt hier eine Blauverschiebung der Absorptionskante um etwa 0,11 eV auf. Dieses Verhalten scheint jüngst publizierte Daten auf der tellurreichen Seite der Legierung zu untermauern, die ebenfalls eine Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien anzeigen[37]. Der Bowingparameter  $b$  für ZnOTe kann auf dieser Grundlage zu etwa -8 eV abgeschätzt werden.

Die Halbleiterlegierung  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  konnte bis zu einem Schwefelgehalt  $x$  von 0,33 synthetisiert werden, ohne dass  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Fremdphasen auftreten. Die Verbindung lässt damit in einem großen Bereich eine Anpassung des Gitterparameters zu, der die für Mischsysteme typische lineare Abhängigkeit von der Komposition zeigt. Die Möglichkeit zur gezielten Änderung des Gitterparameters kann insbesondere für potentielle epitaktische Depositionen von Nutzen sein, um Verspannungen durch Gitterfehlanspassungen zu minimieren.

Im Rahmen der reaktiven RF-Sputterdeposition wurden drei Herstellungsverfahren erprobt, um  $\text{Cu}_2\text{OS}$  in kontrollierter Zusammensetzung von einem metallischen Kupfertarget abzuscheiden. Dabei wurde bei der Zugabe der Reaktivgase  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zunächst je einer der beiden Gasflüsse variiert, während der andere auf konstantem Niveau gehalten wurde. Anschließend wurden in einer dritten Probenreihe beide Flüsse simultan variiert.

Es konnte gezeigt werden, dass die gleichzeitige Verwendung zweier Reaktivgase den kontrollierten Einfluss auf die Schichtzusammensetzung erschweren kann, da plasmainduzierte Reaktionen zwischen den Reaktivgasen auftreten. Dies zeigte sich besonders bei den Depositionsvarianten unter variabler Sauerstoffzuführung bei konstantem Schwefelwasserstoff-Fluss sowie bei der simultanen Anpassung beider Flüsse. Wird hingegen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss bei konstantem  $\text{O}_2$ -Angebot variiert, ist eine hinreichende Kontrolle der Komposition möglich.

Um eventuelle Reaktionen zwischen den Reaktivgasen auszuschließen und den Prozessaufbau und die Prozesskontrolle zu vereinfachen, bietet es sich an, ein  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Kompositarget zu verwenden und oxidische Schichten durch die alleinige dosierte Zugabe von Sauerstoff als Reaktivgas herzustellen. Alternativ ist die Verwendung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Targetmaterial mit  $\text{H}_2\text{S}$  als Reaktivgas denkbar, jedoch zeigen erste Versuche, ein solches Target im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Oxidation von Kupfer herzustellen, dass eine zu hohe Sprödigkeit den Einbau als Sputterkathode verhindern könnte. Hier kann eventuell auf Laserablation als Depositionsmethode ausgewichen werden, um im Labormaßstab weitere Untersuchungen vorzunehmen, da hierbei kompaktere Targets zum Einsatz kommen.

Der Einfluss der Schwefelsubstitution auf die energetische Lage der Bandkante wurde untersucht. Es wurde eine deutliche Rotverschiebung mit steigendem Schwefelgehalt um bis zu 500 meV in zwei Depositionsvarianten (Variation eines Gasflusses) beobachtet. Dieses Verhalten konnte in der dritten Depositionsvariante (Variation beider Flüsse) jedoch nicht bestätigt werden. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, dass die Rolle von Stöchiometrieabweichungen der Form  $\text{Cu}_{2\pm\delta}\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  bei der Ausbildung der Bandkante näher untersucht werden muss. Für eine isolierte Betrachtung der Schwefelsubstitution sollte der Depositionsprozess auf eine exakte Stöchiometriekontrolle hin optimiert werden, was durch die Verwendung von Komposittargeten möglich erscheint. Der Einfluss von substitutionellem Schwefel auf die optischen und elektrischen Schichteigenschaften kann damit näher beleuchtet und die Eignung von  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  als photovoltaischer Absorber evaluiert werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] YU, K. M. ; WALUKIEWICZ, W. ; WU, J.: In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 24, S. 246403–01ff.
- [2] SMITH, D. L.: *Thin-Film Deposition - Principles and Practice*. McGraw-Hill, 1995
- [3] SPIESS, L. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H.: *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner Verlag, 2005
- [4] BÖER, K. W.: *Survey of Semiconductor Physics*. Van Nostrand Reinhold, 1990
- [5] KRÄMER, T.: *Synthese und Charakterisierung der Halbleiterlegierungen ZnOS und ZnOSe*, I. Phys. Inst. Justus-Liebig-Universität Giessen, Diss., 2006
- [6] PARRAT, L. G.: In: *Phys. Rev.* 95 (1954), Nr. 2, S. 359–369
- [7] VEGARD, L.: In: *Zeitschrift für Physik A* 5 (1921), S. 17–26
- [8] WEI, S. ; ZUNGER, A.: In: *J. Appl. Phys.* 78 (1995), Nr. 6, S. 3846–3856
- [9] MEYER, B. K. ; POLITY, A. ; FARANGIS, B.: In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), Nr. 21, S. 4929–4931
- [10] WEI, S. ; ZUNGER, A.: In: *Phys. Rev. B* 76 (1996), Nr. 4, S. 664–667
- [11] BERNARD, J. E. ; ZUNGER, A.: In: *Phys. Rev. B* 36 (1987), Nr. 6, S. 3199–3228
- [12] NORDHEIM, L.: In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 9 (1931), S. 607
- [13] SEONG, M. J. ; ALAWADHI, H. ; MIOTKOWSKI, I.: In: *Sol. Stat. Com.* 112 (1999), S. 329–334

- [14] SHAN, W. ; WALUKIEWICZ, W. ; AGER, J. W.: In: *Phys. Rev Lett.* 82 (1999), Nr. 6, S. 1221–1224
- [15] WU, J. ; WALUKIEWICZ, W. ; YU, M.: In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), Nr. 035207, S. 1–5
- [16] AKIMOTO, K. ; OKUYAMA, H. ; IKEDA, M.: In: *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992), Nr. 1, S. 91–93
- [17] TOKUMITSU, Y. ; KITAYAMA, H. ; KAWABUCHI, A.: In: *Jap. J. Appl. Phys.* 28 (1989), Nr. 2, S. 293–294
- [18] HOPFIELD, J. J. ; THOMAS, D. G. ; LYNCH, R. T.: In: *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966), Nr. 6, S. 312–315
- [19] WALUKIEWICZ, W. ; SHAN, W. ; YU, K. M.: In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), Nr. 7, S. 1552–1555
- [20] FELICI, M. ; POLIMENI, A. ; CAPIZZI, M.: In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), Nr. 101910, S. 1–3
- [21] IBRAHIM, A. A. ; EL-SAYED, N. Z. ; KAID, M. A.: In: *Vacuum* 75 (2004), S. 189–194
- [22] SHARMA, R. C. ; CHANG, Y. A.: In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 8 (1987), Nr. 1, S. 14–19
- [23] ZHANG, J. ; FENG, L. ; CAI, W.: In: *Thin Solid Films* 414 (2002), S. 113–118
- [24] PELLETIER, H. ; THEYS, B. ; LUSSON, A.: In: *Journal of Crystal Growth* 184/185 (1998), S. 419–424
- [25] TAO, I. W. ; JURKOVIC, M. ; WANG, W. I.: In: *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994), Nr. 14, S. 1848–1849
- [26] GHEYAS, S. I. ; HIRANO, S. ; NISHIO, M.: In: *Appl. Surf. Sci.* 100/101 (1996), S. 634–638
- [27] MAHALINGAM, T. ; JOHN, V. S. ; RAJENDRAN, S.: In: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), S. 465–470

- [28] BELLAKHADER, H. ; OUTZOURHIT, A. ; AMEZIANE, E. L.: In: *Thin Solid Films* 382 (2001), S. 30–33
- [29] DOW, J. D. ; HONG, R. ; SANKEY, O. F.: In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), Nr. 5, S. 4396–4407
- [30] LAKS, D. B. ; DE WALLE, C. G. V. ; NEUMARK, G. F.: In: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), Nr. 10, S. 1375–1377
- [31] BARON, T. ; TATARENKO, S.: In: *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994), Nr. 10, S. 1284–1286
- [32] SATO, K. ; ADACHI, S.: In: *J. Appl. Phys.* 73 (1993), Nr. 2, S. 926–931
- [33] WALTER, J. P. ; COHEN, M. L. ; PETROFF, Y.: In: *Phys. Rev. B* 1 (1970), Nr. 6, S. 2661–2667
- [34] NABETANI, Y. ; MUKAWA, T. ; ITO, Y.: In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), Nr. 6, S. 1148–1150
- [35] KALITA, P. K. ; SARMA, B. K. ; DAS, H. L.: In: *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000), Nr. 4, S. 313–317
- [36] ÖZGÜR, Ü. ; ALIVOV, Y. I. ; TEKE, A.: In: *Appl. Phys. Rev.* 98 (2005), Nr. 041301, S. 1–103
- [37] NABETANI, Y. ; OKUNI, T. ; AOKI, K.: In: *phys. stat. sol. (a)* 203 (2006), Nr. 11, S. 2653–2657
- [38] PIERSON, J. F. ; THOBOR-KECK, A. ; BILLARD, A.: In: *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003), S. 359–367
- [39] GRIONI, M.: In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), Nr. 7, S. 3309–3318
- [40] CHING, W. Y. ; XU, Y. N. ; WONG, K. W.: In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), Nr. 11, S. 7684–7695
- [41] RAM, S. ; MITRA, C.: In: *Material Science and Engineering* A304-306 (2001), S. 805–809

- [42] ITO., T. ; YAMAGUCHI, H. ; OKABE, K.: In: *J. Mat. Sci.* 33 (1998), S. 3555–3566
- [43] ROBERTSON, J.: In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), Nr. 6, S. 3378–3385
- [44] KLEINMANN, L. ; MEDNICK, K.: In: *Phys. Rev. B* 21 (1980), Nr. 4, S. 1549–1553
- [45] DAHL, J. P. ; SWITENDICK, A. C.: In: *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966), S. 931
- [46] ELLIOT, R. J.: In: *Phys. Rev.* 124 (1961), S. 340
- [47] ELLIOTT, R. J.: In: *Phys. Rev.* 108 (1957), Nr. 6, S. 1384–1389
- [48] SUN, Y. ; RIVKIN, K. ; CHEN, J.: In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), Nr. 245315, S. 1–2
- [49] JÖRGER, M. ; FLECK, T. ; KLINGSHIRN, C.: In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Nr. 235210, S. 1–13
- [50] REDDY, A. S. ; REDDY, P. S. ; UTHANNA, S.: In: *phys. stat. sol. (a)* 5 (2006), S. 844–853
- [51] LIU, Y. L. ; LIU, Y. C. ; MU, R.: In: *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005), S. 44–49
- [52] GHIJSEN, J. ; TJENG, L. H. ; VAN ELP, J.: In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), Nr. 16, S. 11322–11330
- [53] BALAMURUGAN, B. ; MEHTA, B. R. ; AVASHTI, D. K.: In: *J. Appl. Phys.* 92 (2002), Nr. 6, S. 3304–3310
- [54] MITTIGA, A. ; SALSA, E. ; SARTO, F.: In: *Appl. Phys. Let.* 88 (2006), S. 163502
- [55] SERIN, N. ; SERIN, T.: In: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), S. 1162–1166
- [56] HODBY, J. W. ; JENKINS, T. E. ; SCHWAB, C.: In: *J. Phys. C* 9 (1976), S. 1429–1439
- [57] PETROFF, Y. ; YU, P. Y. ; SHEN, Y. R.: In: *Phys. Rev. B* 12 (1975), Nr. 6, S. 2488–2495
- [58] POLLACK, G. P. ; TRIVICH, D.: In: *J. Appl. Phys.* 46 (1975), Nr. 1, S. 163–172

- [59] OGALE, S. B. ; BILURKAR, P. G. ; MATE, N.: In: *J. Appl. Phys.* 72 (1992), Nr. 8, S. 3765–3769
- [60] PAUL, G. K. ; NAWA, Y. ; SATO, H.: In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), S. 141901
- [61] FUJINAKA, M. ; BEREZIN, A. A.: In: *J. Appl. Phys.* 54 (1983), Nr. 6, S. 3582–3588
- [62] DROBNY, V. F. ; PULFREY, D. L.: In: *Thin Solid Films* 61 (1979), S. 89–98
- [63] ASSIMOS, J. A. ; TRIVICH, D.: In: *J. Appl. Phys.* 44 (1973), Nr. 4, S. 1687–1693
- [64] TANAKA, H. ; SHIMIKAWA, T. ; MIYATA, T.: In: *Thin Solid Films* 469-470 (2004), S. 80–85
- [65] MARABELLI, F. ; PARRAVICINI, G. B. ; SALGHETTI-DRIOLI, F.: In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), Nr. 3, S. 1433–1436
- [66] KOFFYBERG, F. P. ; BENKO, F. A.: In: *J. Appl. Phys.* 53 (1981), Nr. 2, S. 1173–1177
- [67] COOK, W. R. ; SHIOZAWA, L. ; AUGUSTINE, F.: In: *J. Appl. Phys.* 41 (1970), Nr. 7, S. 3058–3063
- [68] NAIR, P. K. ; GARCÍA, V. M. ; FERNÁNDEZ, A. M.: In: *J. Phys. D* 24 (1991), S. 441–449
- [69] CARDOSO, J. ; GOMEZDAZA, O. ; IXTLILCO, L.: In: *Semicond. Sci. Technol.* 16 (2001), S. 123–127
- [70] SAKAMOTO, T. ; SUNAMURA, H. ; KAWAURA, H.: In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), Nr. 18, S. 3032–3034
- [71] HE, Y. ; KRIEGSEIS, W. ; BLÄSING, J.: In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002), S. 4630–4634
- [72] NAIR, M. T. S. ; GUERRERO, L. ; NAIR, P. K.: In: *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998), S. 1164–1169
- [73] HE, Y. ; POLITY, A. ; ÖSTERREICHER, I.: In: *Physica B* 308-310 (2001), S. 1069–1073



# Danksagung

Ich möchte an erster Stelle Prof. Dr. Bruno K. Meyer danken für die Möglichkeit, diese Arbeit am I. Physikalischen Institut Gießen durchführen zu können und für die wertvollen Anregungen, die zum Gelingen der Dissertation beigetragen haben.

Mein Dank gilt auch meinen Kolleginnen und Kollegen am I. Physikalischen Institut für die vielfältige Unterstützung, für hilfreiche Anregungen und nicht zuletzt für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Dr. Angelika Polity, Thorsten Krämer, Yunbin He, Ganhua Fu, Swen Graubner, Christoph Knies, Nicklas Volbers, Christian Neumann, Daniel Pfisterer, Sebastian Eisermann und Ursula Frisch. Ein besonderes Dankeschön möchte ich für die gemeinsamen musikalischen Experimente an Dr. Detlev Hofmann, Thomas Nimmerfroh, Thomas Leichtweiß und Joachim Sann richten.

Ich möchte zudem den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstätten danken, insbesondere Werner Kuhl, Udo Bachmann und Karl Laudénbach, die jederzeit bereit waren, technische Probleme aus dem Weg zu räumen.

Darüber hinaus gilt mein Dank Prof. Dr. Jürgen Janek und Bernhard Franz für die Möglichkeit und die Unterstützung, die am Institut für Physikalische Chemie der Universität Gießen vorhandenen Analysemethoden verwenden zu können, ohne die die Arbeit in dieser Form nicht hätte durchgeführt werden können.

Ganz besonders danke ich meiner Familie, die mir den Weg durch Studium und Promotion geebnet hat und die jederzeit ein ruhiger Hafen für mich ist.

Schließlich möchte ich meinem Schatz Julia danken, mir immer wieder Mut zu geben, wenn es galt Klippen zu umschiffen, und mir stets zu helfen, das Licht am Horizont nicht aus den Augen zu verlieren.